

Krakowska Szkoła Wyższa
im. Andrzeja Frycza Modrzewskiego

Andrzej S. Gajewski

Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki z podstawami analizy instrumentalnej

Kraków 2008

Rada Wydawnicza Krakowskiej Szkoły Wyższej im. Andrzeja Frycza Modrzewskiego:
Jacek M. Majchrowski, Klemens Budzowski, Maria Kapiszewska, Zbigniew Maciąg

Recenzje:

prof. dr hab. inż. Bronisław Buczek

dr hab. Antoni Paja, prof. AGH

Rozdział „Błędy i niepewności pomiarowe” opracowany przy współudziale
mgr. inż. Przemysława Szopy

Projekt okładki:

Joanna Sroka

Adiustacja:

Magdalena Polek

Korekta:

Zespół

Copyright© by Krakowska Szkoła Wyższa im. Andrzeja Frycza Modrzewskiego
Kraków 2008

ISBN 978-83-7571-044-1

Żadna część tej publikacji nie może być powielana ani magazynowana
w sposób umożliwiający ponowne wykorzystanie, ani też rozpowszechniana
w jakiegokolwiek formie za pomocą środków elektronicznych, mechanicznych,
kopiujących, nagrywających i innych, bez uprzedniej pisemnej zgody właściciela
praw autorskich

Na zlecenie:

Krakowskiej Szkoły Wyższej im. Andrzeja Frycza Modrzewskiego

www.ksw.edu.pl

Wydawca:

Krakowskie Towarzystwo Edukacyjne sp. z o.o. – Oficyna Wydawnicza AFM,
Kraków 2008

Sprzedaż prowadzi:

Księgarnia Krakowskiego Towarzystwa Edukacyjnego sp. z o.o.

Kampus Krakowskiej Szkoły Wyższej im. Andrzeja Frycza Modrzewskiego

ul. Gustawa Herlinga-Grudzińskiego 1

30-705 Kraków

tel./faks: (012) 252 45 93

e-mail: ksiegarnia@kte.pl

Skład:

Oleg Aleksejczuk

Druk i oprawa:

Wydawnictwo Platan, Kryspinów 256, 32-060 Liszki

Spis treści

Wstęp	7
1. Błędy i niepewności pomiarowe	9
1.1. Metoda szacowania niepewności standardowej typu A	10
1.2. Metoda szacowania niepewności standardowej typu B	11
1.3. Szacowanie niepewności łącznej (wielkości mierzone bezpośrednio)	13
1.4. Szacowanie złożonej niepewności standardowej	14
1.5. Obliczanie niepewności rozszerzonej	17
1.6. Podawanie niepewności	17
1.7. Graficzna prezentacja wyników	18
1.8. Szacowanie niepewności na podstawie krzywej kalibracyjnej	19
2. Pomiar długości za pomocą suwmiarki	21
3. Pomiar za pomocą śruby mikrometrycznej	27
4. Wyznaczanie gęstości ciał za pomocą wagi elektronicznej	30
4.1. Wyznaczanie gęstości ciał tonących w wodzie	31
4.2. Wyznaczanie gęstości ciał pływających na wodzie	33
4.3. Wyznaczanie gęstości cieczy	35
5. Wyznaczanie gęstości cieczy za pomocą wagi Mohra	38
6. Wyznaczanie gęstości ciał za pomocą piknometru	43
6.1. Wyznaczanie gęstości cieczy	44
6.2. Wyznaczanie gęstości ciał stałych	46
7. Wyznaczanie szybkości przepływu cieczy i gazów	49
7.1. Pomiar szybkości przepływu wody	51
7.2. Pomiar szybkości przepływu powietrza	55
8. Wyznaczanie napięcia powierzchniowego cieczy	58
8.1. Wprowadzenie	58
8.2. Metoda stalagmometryczna	62
8.3. Metoda rurek kapilarnych	66
9. Pomiar współczynnika lepkości	71
9.1. Wprowadzenie	71
9.2. Metoda kulkowa Stokesa	73

9.3. Metoda kropelkowa Stokesa	77
9.4. Metoda przepływu (Poiseuille'a)	80
10. Pomiar wilgotności powietrza psychrometrem Assmanna	85
11. Pomiar oporu elektrycznego (rezystancji)	89
11.1. Wprowadzenie	89
11.2. Pomiar rezystancji za pomocą omomierza	92
11.3. Pomiar rezystancji metodą techniczną	93
12. Termoelektryczność oraz cechowanie termopary	98
13. Wyznaczanie ogniskowych soczewek	105
13.1. Wprowadzenie	105
13.2. Wyznaczanie ogniskowej na podstawie odległości przedmiotu i obrazu od soczewki	109
13.3. Wyznaczanie ogniskowej f metodą Bessela	111
13.4. Wyznaczanie ogniskowej soczewki rozpraszającej	114
14. Pomiar długości fali świetlnej za pomocą siatki dyfrakcyjnej	117
15. Pomiar małych odległości za pomocą mikroskopu	124
16. Refraktometria	133
17. Absorpcjometria – wyznaczanie stężenia roztworu	145
18. Zwiększanie precyzji oznaczeń absorpcjometrycznych	155
19. Polarymetria	161
20. Nefelometria i turbidymetria	175
20.1. Pomiar nefelometryczny. Wyznaczanie stężenia roztworu koloidalnego	178
20.2. Pomiar turbidymetryczny. Wyznaczanie stężenia roztworu koloidalnego ...	183
21. Reflektometria	185
Aneks. Tabele wielkości fizycznych	191
Bibliografia	196
Spis tabel	197
Spis rysunków	198

Wstęp

Skrypt *Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki z podstawami analizy instrumentalnej* zawiera omówienie wszystkich ćwiczeń laboratoryjnych z fizyki oraz wybranych metod analizy instrumentalnej przewidzianych na kierunku Ochrona środowiska Krakowskiej Szkoły Wyższej. Materiały te, obejmujące teorię oraz instrukcje wykonania ćwiczeń, umożliwią studentom przygotowanie się do zajęć bez konieczności odwoływania się do różnych i niejednokrotnie trudno dostępnych źródeł.

Ćwiczenia laboratoryjne są sprofilowane pod kątem ich przydatności praktycznej, głównie przez dobór odpowiedniej, niezbyt skomplikowanej aparatury pomiarowej. Istotna bowiem jest metoda, którą student poznaje w trakcie wykonywania ćwiczeń. Metoda ta, zasadniczo prosta, ale pozwalająca na wykazanie własnej inicjatywy, może być stosowana w późniejszej pracy zawodowej i dowolnie modyfikowana.

Rozdziały 2 i 3 dotyczą pomiarów za pomocą suwmiarki i śruby mikrometrycznej. W rzeczywistości nie o posługiwanie się tymi prostymi przyrządami tu chodzi, lecz o zapoznanie studenta z techniką obliczania niepewności pomiaru. Przyrządy te umożliwiają wykonanie podczas ćwiczeń dużej liczby pomiarów i – dzięki temu – przeprowadzenie dokładnej analizy błędów. Kolejne trzy rozdziały dotyczą pomiaru gęstości substancji różnymi metodami. Z pomiarami gęstości często spotykamy się w praktyce. Gęstość jest bowiem jedną z cech umożliwiających m.in. szybką ocenę stężenia roztworów i wykrycie zafałszowań różnych substancji. Następne rozdziały zapoznają studenta m.in. z prawem Bernoulliego. Opisane nim zjawisko pozwala zrozumieć działanie wielu urządzeń laboratoryjnych i technicznych (np. rozpylaczy, palników Bunsena, pompek wodnych), powstawanie siły nośnej samolotu, pływanie żaglówką kursem „na wiatr” itp. Wyznaczanie napięcia powierzchniowego cieczy jest szczególnie istotne na kierunku Ochrona środowiska. Napięcie powierzchniowe wody odgrywa bardzo ważną rolę w przyrodzie. Jego wartość decyduje także na przykład o skuteczności działania wszelkich środków piorących, czyszczących, szamponów itp.

W ostatnich rozdziałach przedstawiono podstawowe metody analizy instrumentalnej: refraktometrię, absorpcjometrię, spektrofotometrię, polaryometrię oraz nefelometrię.

Wszystkie omówione w publikacji ćwiczenia laboratoryjne dają możliwość obserwacji i głębszego zrozumienia zjawisk i praw przyrody oraz ilościowego ich ujęcia podczas dokładnego pomiaru. Uczestnictwo w tego rodzaju ćwiczeniach jest często jedyną okazją nauczania się analizy błędów oraz prezentacji graficznej otrzymanych wyników, czyli sporządzania wykresów. Bez tych umiejętności nie można poprawnie opracować wyników żadnej pracy eksperymentalnej.

1. Błędy i niepewności pomiarowe

Aby wykonać pomiar dowolnej wielkości fizycznej, musimy dysponować pewnym odniesieniem, do którego wielkość mierzona zostanie porównana. Odniesienie w pomiarach fizycznych stanowią tzw. wzorce międzynarodowe, które – z wyjątkiem wzorca 1 kg – są tak zdefiniowane, aby możliwe było ich odtworzenie. Wzorzec 1 kg wykonany z platyny i irydu przechowywany jest w Sèvres pod Paryżem. Wzorce wykorzystywane w laboratoriach naukowych zazwyczaj są wyskalowane względem międzynarodowego wzorca. Chcąc przykładowo dokonać pomiaru masy jakiegoś ciała, musimy skorzystać ze sprawnego urządzenia pomiarowego, np. wagi laboratoryjnej, oraz wyskalowanych w kilogramach lub gramach odważników. Wynik pomiaru masy ciała, np. 0,3 kg, podaje, ile razy wielkość mierzona zawiera się w jednostce przyjętej jako wzorzec, w tym przypadku w 1 kg. Wyniki pomiarów wielkości fizycznych zawsze muszą być wyrażone w odpowiednich jednostkach.

Pomiary wielkości fizycznych wykonywane w laboratorium są zawsze obarczone błędami. Błędem pomiaru Δx nazywamy różnicę między wynikiem pomiaru μ a wartością rzeczywistą μ_r wielkości mierzonej, czyli:

$$\Delta x = \mu - \mu_r \quad (1.1)$$

Tak zdefiniowany błąd nazywany jest zwykle błędem bezwzględnym. Niekiedy bardziej miarodajne jest określenie tzw. błędu względnego δ :

$$\delta = \frac{\mu - \mu_r}{\mu_r}.$$

Błąd względny jest bezwymiarowy i może być wyrażony w procentach.

Błędy pomiaru wielkości mierzonej nigdy nie mogą być w pełni oszacowane, ponieważ wartość rzeczywista wielkości mierzonej nie jest znana. Są one zazwyczaj związane z oddziaływaniami systematycznymi lub przypadkowymi wpływającymi na wynik pomiaru. Mając na uwadze te oddziaływania, błędy można sklasyfikować jako błędy systematyczne i błędy przypadkowe.

Błąd przypadkowy jest spowodowany oddziaływaniem zmieniających się w trakcie wykonywania pomiarów czynników zewnętrznych, nad którymi wykonujący pomiary nie ma kontroli. Istnienie tych czynników sprawia, że kilka-

krotny pomiar wielkości fizycznej, przeprowadzony w tych samych warunkach, daje szereg wartości różniących się od siebie, powodujących rozrzut wyników wokół wartości rzeczywistej.

Przykładowo, dokonując 10 pomiarów czasu t opadania plastikowej kulki w cylindrze wypełnionym olejem między dwoma poziomami A i B za pomocą stopera wyskalowanego w sekundach, otrzymamy 10 różnych wartości pomiaru czasu t , ponieważ na pomiar wpłynęły czynniki zewnętrzne, głównie związane z naszymi zmysłami (wzrok, precyzja ruchów). Eksperymentator za każdym razem popełni błąd przypadkowy powodowany przez włączenie i wyłączenie stopera (precyzja ruchów) oraz subiektywną ocenę wzrokową momentu, w którym należy uruchomić i zatrzymać stoper.

Błąd systematyczny najczęściej spowodowany jest niedokładnością skalowania przyrządów pomiarowych, błędną metodą pomiarową lub działaniem czynników zewnętrznych. Przykładowo, użycie do pomiarów przyrządu (np. stopera), którego wskazówka przed włączeniem jest przesunięta o pewną wartość względem zera skali, powoduje systematyczne przesunięcie wszystkich wartości pomiarów od wartości prawdziwej w określonym kierunku.

W trakcie dokonywania pomiarów fizycznych powstawanie błędów bądź systematycznych, bądź przypadkowych jest nieuniknione, jednak aby móc ocenić jakość pomiaru wielkości fizycznej, należy oprócz wyniku pomiaru podać również parametr opisujący miarę rozrzutu wartości wyników wokół wartości rzeczywistej. Miarą tego rozrzutu jest *niepewność standardowa* u , którą można opisać jako parametr pozwalający wyznaczyć przedział o odpowiednim poziomie ufności, w którym znajduje się wartość rzeczywista wielkości mierzonej.

Niepewności standardowe wielkości fizycznych wyznaczonych bezpośrednio (czyli mierzonych za pomocą jednego przyrządu, np. stopera), takich jak: czas, długość, temperatura itp., zgodnie z najnowszymi ustaleniami [1] można obliczyć, opierając się na dwóch metodach szacowania niepewności standardowej: typu A i typu B.

1.1. Metoda szacowania niepewności standardowej typu A

Metoda szacowania niepewności standardowej typu A opiera się głównie na analizie statystycznej serii obserwacji. Jest bardzo wygodna, w przypadku gdy istnieje możliwość wielokrotnych pomiarów jednej i tej samej wielkości w warunkach powtarzalności.

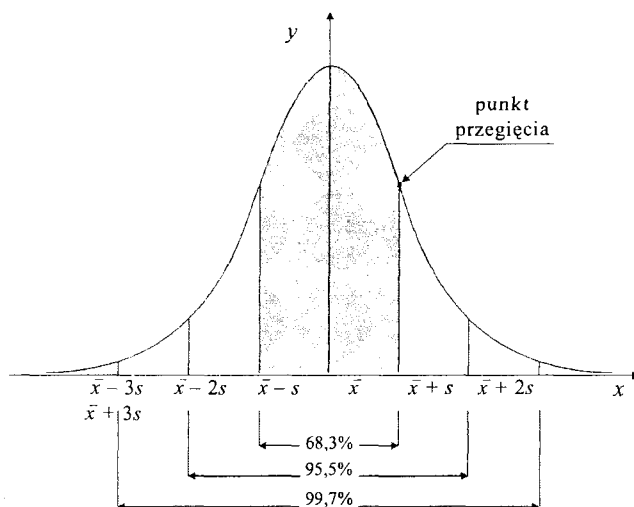
Założmy, że wielkością mierzoną w warunkach powtarzalności jest wielkość x . Zakładamy, że dokonujemy n niezależnych obserwacji x_i . Jako wartość najbardziej zbliżoną do wartości rzeczywistej przyjmujemy średnią arytmetyczną \bar{x} wyrażoną zależnością:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1.2)$$

Miarą niepewności standardowej $u_A(\bar{x})$ wielkości \bar{x} określonej z n niezależnych obserwacji jest odchylenie standardowe eksperymentalne średniej $s(\bar{x})$ dane wzorem:

$$u_A(\bar{x}) = s(\bar{x}) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (1.3)$$

Metoda szacowania niepewności standardowej typu A opiera się na rozkładzie normalnym, w związku z czym w celu obliczenia odchylenia standardowego wymaga się, aby został zachowany warunek minimum 10 powtórzonych obserwacji. Rozkład normalny przedstawiony został na rys 1.1.



Rys. 1.1. Rozkład normalny zmiennej losowej x

Zmienna y oznacza gęstość prawdopodobieństwa wystąpienia określonej wartości x . Liczby pod wykresem wskazują prawdopodobieństwo wystąpienia wartości x w danym przedziale wyrażone w procentach.

Źródło: opracowanie własne.

1.2. Metoda szacowania niepewności standardowej typu B

Metoda szacowania niepewności typu B opiera się na innych niż analiza serii obserwacji dostępnych informacjach, opartych w dużej mierze na posiadanym przez eksperymentatora doświadczeniu, danych zaczerpniętych ze świadectw wzorcowania, certyfikatów, jak również pochodzących z literatury.

Jedną z głównych przyczyn powstawania błędów są niedoskonałości używanych przyrządów pomiarowych. Niejednokrotnie nie mamy możliwości wykonania serii pomiarów w warunkach powtarzalności, powstaje więc pytanie, jak oszacować niepewność takich pomiarów, gdy nie jest możliwe skorzystanie z rozkładu normalnego.

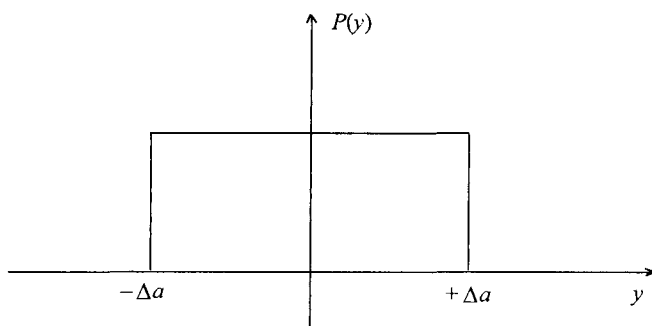
W przypadku pomiarów jednokrotnych przyrządami o znanych dokładnościach za niepewność pomiaru przyjmujemy zazwyczaj dokładność danego przyrządu pomiarowego. Przykładowo, dokonując pomiaru długości za pomocą przymiaru metrowego o dokładności 1 mm, zapisujemy wynik pomiaru wraz z niepewnością równą dokładności użytego przyrządu pomiarowego.

Przykład 1

Dokonano pomiaru szerokości stołu l za pomocą przymiaru milimetrowego i zapisano wynik wraz z niepewnością:

$$l = 400 \text{ mm}, u(l) = 1 \text{ mm}.$$

Tak otrzymaną niepewność przewodnik *Wyrażanie niepewności pomiaru* [2] zaleca zamieniać na niepewność standardową typu B. Zazwyczaj dla zmierzonej wartości wielkości y możemy jedynie oszacować jej dolną $-\Delta a$ i górną $+\Delta a$ granicę zmiany wartości, wynikającą głównie ze znajomości podanej w specyfikacji producenta dokładności urządzenia pomiarowego. W takim przypadku do opisu zmienności wielkości wejściowej y w przedziale wyznaczonym przez $-\Delta a$ i $+\Delta a$ należy zastosować jednostajny rozkład prawdopodobieństwa. Rozkład jednostajny, zwany również prostokątnym, przedstawiony został na rys. 1.2.



Rys. 1.2. Rozkład jednostajny

Rozkład jednostajny opisuje zazwyczaj błędy instrumentalne, które są zarazem błędami systematycznymi o nieznannej wartości, w większym lub mniejszym stopniu wpływającymi na niepewność pomiaru danej wielkości. Jeżeli założymy, że znane nam są tylko granice, dolna $-\Delta a$ i górna $+\Delta a$, dokładności przyrządu

pomiarowego, wówczas niepewność standardowa typu B wielkości fizycznej y będzie wynosić:

$$u_B(y) = \frac{\Delta a}{\sqrt{3}} \quad (1.4)$$

gdzie:

Δa – dokładność przyrządu pomiarowego.

1.3. Szacowanie niepewności łącznej (wielkości mierzone bezpośrednio)

W praktyce laboratoryjnej zazwyczaj występują błędy przypadkowe, dające się opisać za pomocą rozkładu normalnego, jak również błędy systematyczne, będące niejednokrotnie wynikiem niedokładności przyrządów pomiarowych. W przypadku gdy nie można jednoznacznie zaniedbać niepewności standardowej typu A lub typu B w oszacowaniu niepewności danej wielkości fizycznej x lub gdy niepewność typu A danej wielkości fizycznej jest porównywalna z niepewnością typu B tej samej wielkości fizycznej, wówczas należy obliczyć niepewność standardową łączną wyrażoną wzorem:

$$u_l(x) = \sqrt{(u_A(x))^2 + (u_B(x))^2} \quad (1.5)$$

Przykład 2

Dokonano 10 pomiarów grubości gumowego prostopadłościanu suwmiarką o dokładności 0,05 mm.

Otrzymano następujące wyniki pomiaru grubości d :

Lp.	$d(\text{mm})$	$\bar{d}(\text{mm})$
1	10,25	10,19
2	10,30	
3	10,15	
4	10,20	
5	10,15	
6	10,10	
7	10,15	
8	10,20	
9	10,35	
10	10,05	

Niepewność typu A pomiaru grubości d prostopadłościanu zgodnie ze wzorem (1.3) wynosi $u_A(\bar{d}) = 0,03$ mm, natomiast niepewność typu B, zgodnie ze wzorem (1.4), wyniesie również $u_B(\bar{d}) = 0,03$ mm. Widać wyraźnie, że obie nie-

pewności są tego samego rzędu, wobec czego istnieje uzasadniona podstawa, aby dla pomiaru grubości d gumowego prostopadłościanu (należy pamiętać, że pomiar jego grubości za pomocą suwmiarki jest *pomiarem bezpośrednim*) obliczyć niepewność standardową łączną zgodnie ze wzorem (1.5). Obliczona niepewność standardowa łączna wynosi $u_c(d) = 0,04$ mm.

Przykład 3

W przypadku gdy dokonujemy serii 10 pomiarów grubości podobnego, ale metalowego prostopadłościanu, którego ściany są równoległe i dostatecznie gładkie, za pomocą tej samej suwmiarki o dokładności 0,05 mm nie zauważymy znacznego rozrzutu wyników poszczególnych pomiarów. Jego brak prowadzi do bardzo małej wartości niepewności typu A pomiaru grubości d , rzędu kilku tysięcznych milimetra, natomiast niepewność typu B pozostaje bez zmian: $u_B(\bar{d}) = 0,03$ mm, ponieważ do pomiaru grubości d metalowego prostopadłościanu wykorzystano tę samą suwmiarkę co w poprzednim przykładzie. Ze względu na to, że niepewność typu A powodowana rozrzutem wyników jest około 10-krotnie mniejsza niż niepewność typu B szacowana na podstawie znanej dokładności przyrządu pomiarowego, możemy nie obliczać niepewności łącznej $u_c(\bar{d})$.

Zamiast tego jako niepewność pomiaru grubości d metalowego prostopadłościanu można podać tylko i wyłącznie niepewność standardową obliczoną metodą typu B.

Przykłady te obrazują, że o uwzględnieniu bądź nieuwzględnieniu jednej z metod szacowania niepewności (typu A lub typu B) dla wielkości mierzonych bezpośrednio decyduje eksperymentator. Zazwyczaj dokonuje on analizy wpływu na pomiar danej wielkości fizycznej wszystkich oddziaływań przypadkowych i systematycznych, co pozwala na całkowite uwzględnienie lub wyeliminowanie jednej z metod liczenia niepewności standardowej w oszacowaniu łącznej niepewności standardowej.

1.4. Szacowanie złożonej niepewności standardowej

Pomiary wielkości mierzonych bezpośrednio nie należą do jedynych, z jakimi spotykamy się w trakcie pracy laboratoryjnej. Odrębną grupę wielkości fizycznych stanowią tzw. wielkości złożone, wyznaczane na podstawie pomiarów pośrednich (wielkość złożona zazwyczaj jest wyznaczana przy zastosowaniu więcej niż jednego urządzenia pomiarowego).

W celu wyznaczenia złożonej wielkości fizycznej z należy przeprowadzić pomiary wielkości mierzonych bezpośrednio $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, powiązanych ze sobą za pomocą związku funkcyjnego w postaci:

$$z = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (1.6)$$

Wyznaczenie wartości złożonej wielkości fizycznej z polega zatem na obliczeniu wzajemnych zależności między wielkościami $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ za pomocą odpowiedniego wzoru matematycznego.

Szacowanie złożonej niepewności standardowej $u_c(z)$ ograniczymy do najprostszego przypadku, kiedy wszystkie wielkości mierzone bezpośrednio $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ są nieskorelowane, przez co należy rozumieć, że są niezależne. Warunek ten może zostać zachowany wówczas, gdy każda z wielkości prostych zostaje wyznaczona za pomocą innego zestawu przyrządów pomiarowych. W ocenie złożonej niepewności standardowej $u_c(z)$ stosuje się prawo propagacji niepewności, uwzględniając wszystkie niepewności standardowe wielkości $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$:

$$u_c^2(z) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i) \quad (1.7)$$

gdzie:

f – funkcja (1.6),

$\frac{\partial f}{\partial x_i}$ – pochodne cząstkowe nazywane współczynnikami wrażliwości,

$u(x_i)$ – niepewności standardowe wielkości mierzonych bezpośrednio $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, obliczonych bądź metodą typu A, bądź metodą typu B.

Korzystanie ze wzoru (1.7) zapewnia, że przedział wyznaczony przez niepewność standardową wielkości złożonej w 68% przypadków zawiera wartość prawdziwą wielkości złożonej, lub inaczej, że poziom ufności jest na poziomie 0,68.

Przykład 4

Obliczamy złożoną niepewność standardową $u_c(P)$ pola powierzchni prostokąta.

Pole powierzchni P prostokąta jest wielkością złożoną. Oblicza się je ze wzoru $P = a \cdot b$. Bok a prostokąta został zmierzony jeden raz za pomocą przymiaru o dokładności 1 mm i wynosi:

$$a = 4751 \text{ mm.}$$

Bok b zmierzono natomiast 10 razy taśmą mierniczą o dokładności 5 mm. Otrzymano następujące wyniki – $u_l(b)$ jest obliczona jako niepewność łączna zgodnie ze wzorem (1.5):

Lp.	b (mm)	\bar{b} (mm)	$b - \bar{b}$ (mm)	$(b - \bar{b})^2$	$u_{\lambda}(b)$ (mm) (uwzględniamy $u_A(b)$ i $u_B(b)$)
1	2770	2765	5	25	3,8
2	2765		0	0	
3	2760		-5	25	
4	2755		-10	100	
5	2775		10	100	
6	2770		5	25	
7	2755		-10	100	
8	2760		-5	25	
9	2765		0	0	
10	2775		10	100	

Pole powierzchni P prostokąta wynosi więc:

$$P = a \cdot b = 13136515 \text{ mm}^2 \approx 1314 \cdot 104 \text{ mm}^2$$

Złożoną niepewność standardową pola powierzchni prostokąta obliczymy, opierając się na prawie propagacji niepewności (wzór 1.7):

$$u_c(P) = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial a}\right)^2 (u_B(a))^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial b}\right)^2 (u_{\lambda}(b))^2},$$

gdzie współczynniki wrażliwości:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial a}\right) = b, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial b}\right) = a,$$

$u_B(a)$ – niepewność standardowa pomiaru boku a wyznaczona za pomocą metody typu B,

$u_{\lambda}(b)$ – niepewność standardowa łączna pomiaru boku b wyznaczona za pomocą wzoru (1.5).

Ich wartości liczbowe wynoszą:

$$u_{\lambda}(b) = 3,80 \text{ mm},$$

$$u_B(a) = \frac{\Delta a}{\sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{3}} = 0,57 \text{ mm},$$

Δa – dokładność przymiaru równa 1 mm,

Złożona niepewność standardowa pola powierzchni prostokąta wynosi więc:

$$u_c(P) = \sqrt{b^2 \cdot 0,57^2 + a^2 \cdot 3,80^2} = 18122 \text{ mm}^2 \approx 2 \cdot 10^4 \text{ mm}^2.$$

1.5. Obliczanie niepewności rozszerzonej

Niepewność rozszerzoną U stosuje się do pomiarów pośrednich w celu zwiększenia poziomu ufności i oblicza się ją jako iloczyn współczynnika rozszerzenia k zawartego między 2 a 3 i złożonej niepewności standardowej $u_c(z)$:

$$U(z) = k u_c(z) \quad (1.8)$$

Gdy rozkład wielkości mierzonej z jest możliwy do opisania za pomocą rozkładu normalnego, a niepewność standardowa $u_c(z)$ związana z mierzoną wielkością dostatecznie wiarygodna, wówczas standardowo powinno się stosować współczynnik rozszerzenia $k = 2$. Tak rozszerzona niepewność pomiaru odpowiada poziomowi ufności około 0,95.

Gdy nie ma pewności co do rozkładu wielkości mierzonej z , należy sprawdzić, czy spełnione są warunki centralnego twierdzenia granicznego. Mówi ono, że jeżeli wejściowe wielkości niezależne mające różne rozkłady (np. prostokątne, normalne) mają porównywalne co do wartości udziały w złożonej niepewności standardowej wielkości mierzonej z , to można z dużym prawdopodobieństwem założyć, iż rozkład wielkości wyjściowej z jest rozkładem normalnym. Jeżeli nawet warunki centralnego twierdzenia granicznego nie zostaną spełnione, to zastosowanie współczynnika $k = 2$ tylko nieznacznie obniży poziom ufności niepewności rozszerzonej. Stosowanie współczynników k większych od 2 niewiele podniesie poziom ufności niepewności rozszerzonej, a to w laboratorium studenckim wydaje się zbędne.

1.6. Podawanie niepewności

Podając wynik pomiaru, należy zawsze pamiętać o kilku podstawowych zasadach:

1. Wyniki pomiarów laboratoryjnych wielkości złożonych obliczane są za pomocą kalkulatorów, ale niedopuszczalne jest zapisywanie wszystkich cyfr po przecinku. Wyniki otrzymane w laboratorium studenckim zawierają zwykle 2 lub 3 cyfry znaczące, oznacza to, że wyniki obliczeń wykonywanych na kalkulatorach należy zaokrąglić.
2. Niepewności pomiarowe należy zaokrąglić do 2 cyfr znaczących.
3. Nigdy nie należy zaokrąglić w dół niepewności pomiarowych.
4. Liczbę cyfr znaczących wyniku zawsze należy dostosować do liczby cyfr znaczących niepewności standardowej.
5. Zarówno wynik, jak i niepewność muszą zawierać jednostkę.

Zgodnie z przewodnikiem [2], gdy miarą niepewności jest złożona niepewność standardowa u_c , wynik pomiaru wraz z niepewnością należy podać w jednej z czterech następujących postaci:

1. $m = 98,02047 \text{ g}$, $u_c(m) = 0,35 \text{ mg}$.
2. $m = 98,02047(35) \text{ g}$ (liczba w nawiasie jest wartością złożonej niepewności standardowej u_c odniesioną do ostatnich cyfr podawanego wyniku).
3. $m = 98,02047(0,00035) \text{ g}$ (liczba w nawiasie jest wartością złożonej niepewności standardowej u_c wyrażoną w tej samej jednostce co wynik).
4. $m = (98,02047 \pm 0,00034) \text{ g}$ (liczba zapisana za znakiem \pm jest wartością złożonej niepewności standardowej).

1.7. Graficzna prezentacja wyników

W praktyce laboratoryjnej zazwyczaj poszukujemy zależności funkcyjnej między określonymi wielkościami. W najprostszym przypadku, dwóch wielkości fizycznych x i y związanych równaniem:

$$y = f(x),$$

powyższą zależność możemy przedstawić w postaci wykresu, np. zależność temperatury wrzenia wody od ciśnienia.

Liczba punktów potrzebnych do sporządzenia wykresu zależy od charakteru przebiegu krzywej, zwykle wystarcza 10–15 punktów. Wykres wykonuje się zazwyczaj na papierze milimetrowym lub za pomocą odpowiedniego programu komputerowego.

Przy poszukiwaniu zależności funkcyjnej typu $y = f(x)$ po zaznaczeniu punktów pomiarowych wykreśla się krzywą. Zawsze jednak ma się wątpliwości, czy wykreślona krzywa jest najlepszym przybliżeniem danych empirycznych. Ograniczając się do najprostszego przypadku, czyli zależności liniowej, można pokazać, jak dobrać najbardziej optymalną prostą do punktów pomiarowych. Dopasowanie takie nazywa się regresją liniową i polega na estymacji parametrów a i b funkcji liniowej $y = ax + b$. Metoda najmniejszych kwadratów wymaga, aby wyrażenie:

$$\sum (\text{rzędna empiryczna} - \text{rzędna obliczona})^2$$

osiągało minimum, czyli poszukujemy minimum funkcji o postaci:

$$F(a, b) = \sum_{i=1}^n [y_i - (ax_i + b)]^2,$$

gdzie:

y_i – wartości empiryczne,

$ax_i + b$ – wartości obliczone.

Minimum funkcji uzyskuje się poprzez przyrównanie pochodnych cząstkowych do zera:

$$\frac{\partial F}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial b} = 0.$$

Po wykonaniu różniczkowania otrzymujemy:

$$\sum_{i=1}^n (-x_i)(y_i - ax_i - b) = 0 \quad \sum_{i=1}^n (-1)(y_i - ax_i - b) = 0.$$

Wykonujemy sumowanie i otrzymujemy układ równań liniowych normalnych na niewiadome a i b :

$$b \sum x_i + a \sum x_i x_i = \sum x_i y_i$$

$$nb + a \sum x_i = \sum y_i.$$

Rozwiązaniem powyższego układu równań są szukane parametry:

$$a = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad b = \bar{y} - a\bar{x},$$

gdzie \bar{x} , \bar{y} są średnimi arytmetycznymi:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i.$$

Obliczone parametry obarczone są niepewnościami. Niepewność parametru a oznaczamy symbolem α , a niepewność parametru b – symbolem β . Aby obliczyć te niepewności, najpierw obliczamy wariancję:

$$S_y^2 = \frac{\sum [y_i - (ax_i + b)]^2}{n-2} = \frac{\sum d_i^2}{n-2},$$

gdzie d_i oznacza odchylenie wartości eksperymentalnej od wartości obliczonej.

Niepewności α i β parametrów a i b dane są wzorami:

$$\alpha = \sqrt{\frac{n}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \cdot S_y^2}, \quad \beta = \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \cdot S_y^2}.$$

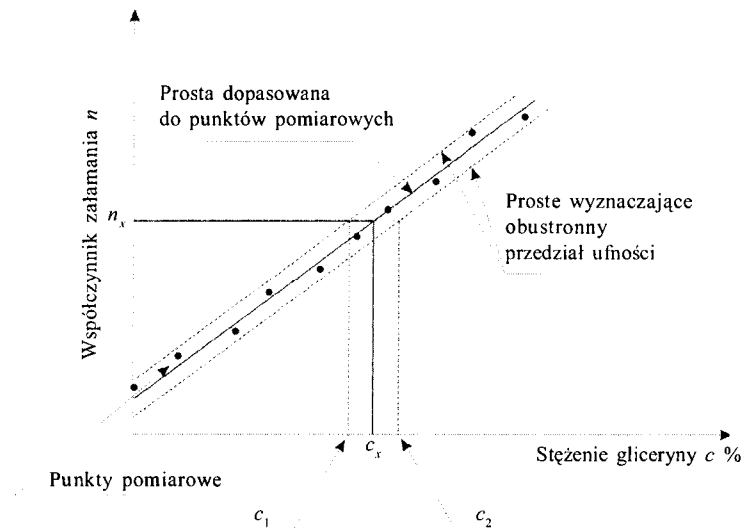
1.8. Szacowanie niepewności na podstawie krzywej kalibracyjnej

Jak już wspomnieliśmy wcześniej, niezwykle istotne jest, aby prosta została dopasowana do punktów pomiarowych jak najdokładniej. W pomiarach fizycznych i chemicznych w celu oznaczenia stężeń danych związków tworzy się krzywe kalibracyjne, które umożliwiają bardzo sprawne i szybkie oznaczenia. Aby wykreślić krzywą kalibracyjną, musimy dysponować co najmniej dziesięcioma punktami pomiarowymi uzyskanymi dla uprzednio sporządzonych roztworów wzorcowych oznaczanej substancji. Po naniesieniu punktów pomiarowych na odpowiednią prostokątną liniową siatkę współrzędnych dopasowuje się do nich prostą za pomocą metody najmniejszych kwadratów (najczęściej stosuje się ją, gdy

zmienna y w funkcji zmiennej x zmienia się liniowo). Nasze dalsze rozważania przeanalizujemy na przykładzie.

Przykład 5

Wyniki pomiaru współczynnika załamania światła dla dziesięciu roztworów wzorcowych gliceryny z wodą przedstawiono w postaci wykresu, co obrazuje rys. 1.3.

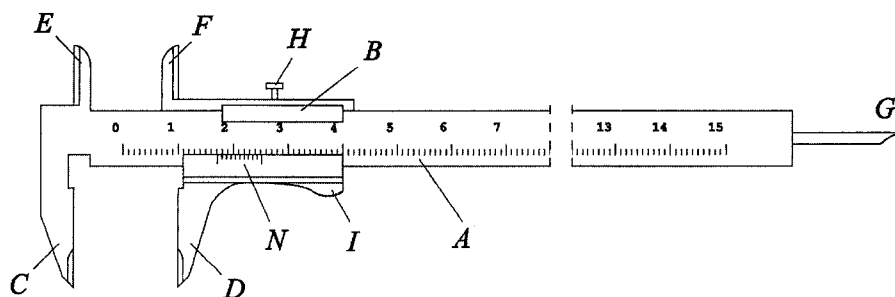


Rys. 1.3. Krzywa kalibracyjna wraz z przedziałem ufności

Wykres przedstawiony na rys. 1.3 posłuży do oznaczenia nieznanego stężenia gliceryny w roztworze wodnym. Dysponując zmierzoną wartością współczynnika załamania światła n_x roztworu badanego, można odczytać za pomocą krzywej kalibracyjnej poszukiwane stężenie c_x . Jednakże oznaczenie samej wartości poszukiwanego stężenia nie zawiera żadnej informacji o niepewności takiego pomiaru. W celu oszacowania niepewności $u(c_x)$ należy wykreślić obustronny przedział ufności, który zawierałby prawie wszystkie punkty pomiarowe (ok. 95%), a następnie, korzystając z krzywych określających granice przedziału, odczytać wartości c_1 i c_2 . Za niepewność oznaczenia $u(c_x)$ trzeba przyjąć $u(c_x) = \frac{c_2 - c_1}{2}$, względnie – jeżeli przedział (c_1, c_x) nie będzie porównywalny z przedziałem (c_2, c_x) – przedział o większej wartości.

2. Pomiary długości za pomocą suwmiarki

Do pomiarów długości używa się różnych przyrządów. Pomiary te w zależności od potrzeb dokonywane są z różną dokładnością. W praktyce laboratoryjnej używa się następujących przyrządów: przymiar (zwany również miarką milimetrową lub po prostu linijką), suwmiarka, śruba mikrometryczna (mikrometr) oraz czujnik mikrometryczny.

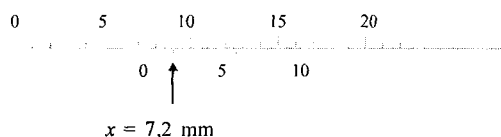


Rys. 2.1. Budowa suwmiarki

Suwmiarka (rys. 2.1) służy do pomiaru rozmiarów liniowych niewielkich przedmiotów z dokładnością (w zależności od konstrukcji) do 0,1 mm, 0,05 mm lub 0,02 mm. Składa się z miarki milimetrowej, zwanej *skalą główną* (A), i *suwaka* (B), który przesuwa się płynnie wzdłuż skali głównej. Skala główna i suwak zaopatrzone są w szczęki pomiarowe (C i D), między które wkłada się mierzony przedmiot. Ponadto suwmiarki zazwyczaj posiadają szczęki do pomiarów wewnętrznych (E i F). Pręt (G) połączony z suwakiem pozwala mierzyć głębokość otworów. Przycisk (I) zapobiega samoczynnemu przemieszczaniu się suwaka, a śruba (H) służy do jego unieruchomienia. Na suwaku znajduje się podziałka (N), zwana *noniuszem*.

Skala noniusza w najczęściej używanych suwmiarkach ma na odcinku 9 mm dziesięć podziałek (rys. 2.2), czyli działki noniusza są o 0,1 mm krótsze od działek skali głównej. Dokładność pomiaru taką suwmiarką wynosi 0,1 mm. Przy zetkniętych szczękach zero noniusza pokrywa się z zerem skali głównej.

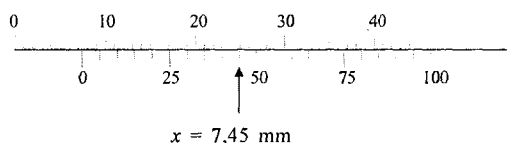
Przesunięcie noniusza wzdłuż skali milimetrowej o 0,1 mm powoduje, że pierwsza kreska noniusza jest przedłużeniem kreski odpowiadającej wskazaniu 1 mm na skali głównej. Przesuwając noniusz, np. tak, aby jego trzecia kreska była przedłużeniem kreski 3 mm na skali głównej, otrzymamy odstęp 0,3 mm między zerem skali głównej i zerem skali noniusza (tyle samo wynosi odstęp między szczękami suwmiarki). Uogólniając, jeżeli n -ta kreska noniusza pokrywa się z n -tą kreską skali głównej, to odstęp między szczękami suwmiarki wynosi $n/10$ mm.



Rys. 2.2. Przykład odczytu na suwmiarce o dokładności 0,1 mm

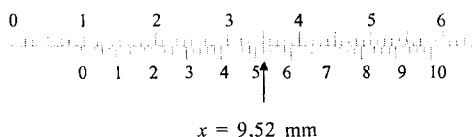
Podobnie rozumiemy, wyznaczając odległość podziałki zerowej noniusza od jakiejkolwiek podziałki (niekoniecznie zerowej) skali głównej. Długość mierzona równa się liczbie podziałek odczytanej bezpośrednio na skali głównej plus $n/10$ (gdy n -ta podziałka skali noniusza pokrywa się z jedną z podziałek skali głównej).

W użyciu są noniusze o różnych skalach. Zazwyczaj n podziałek skali noniusza jest równe $n - 1$ podziałek skali głównej, czyli podziałka skali noniusza jest równa: $\frac{n-1}{n} = 1 - \frac{1}{n}$.



Rys. 2.3. Przykład odczytu na suwmiarce o dokładności 0,05 mm

Używa się również suwmiarek, których 20 działek noniusza przypada na 19 działek skali głównej. Suwmiarka taka mierzy z dokładnością do $1/20$ mm = 0,05 mm. Taką samą dokładność (0,05 mm) ma suwmiarka, której noniusz posiada 20 działek odpowiadających 39 działkom skali głównej (rys. 2.3).



Rys. 2.4. Przykład odczytu na suwmiarce o dokładności 0,02 mm

Największą dokładność mają suwmiarki, których 50 działek noniusza przypada na 49 działek skali głównej (rys. 2.4). Ich dokładność wynosi $1/50 \text{ mm} = 0,02 \text{ mm}$. Ze względu na trudność odczytu powinny być zaopatrzone w lupę.

Wykonanie ćwiczenia

A. Wyznaczanie objętości walca

1. Wykonać 10 pomiarów wysokości h walca. Obliczyć średnią wartość wysokości oraz niepewność standardową $u_A(\bar{h})$ metodą typu A. Wyniki zapisać w tabelce:

Lp.	h_i (mm)	\bar{h} (mm)	$h_i - \bar{h}$ (mm)	$(h_i - \bar{h})^2$ (mm ²)	$u_A(\bar{h})$ (mm)
1					
2					
...					
10					
	Σ			Σ	

Wartość średnia wysokości walca:

$$\bar{h} = \frac{\sum h_i}{n} = \frac{\sum h_i}{10},$$

a niepewność standardowa $u_A(\bar{h})$ średniej arytmetycznej:

$$u_A(\bar{h}) = \sqrt{\frac{\sum (h_i - \bar{h})^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{\sum (h_i - \bar{h})^2}{10 \cdot 9}}$$

Wynik pomiaru, czyli wysokość walca, należy zapisać:

$$h = \bar{h} \pm u_A(\bar{h}).$$

Następnie wykonać 10 pomiarów średnicy D walca.

Lp.	D_i (mm)	\bar{D} (mm)	$D_i - \bar{D}$ (mm)	$(D_i - \bar{D})^2$ (mm ²)	$u_A(\bar{D})$ (mm)
1					
2					
...					
10					
	Σ			Σ	

Obliczyć wartość średnią:

$$\bar{D} = \frac{\sum D_i}{10}$$

i niepewność standardową $u_A(\bar{D})$ średniej arytmetycznej:

$$u_A(\bar{D}) = \sqrt{\frac{\sum (D_i - \bar{D})^2}{10 \cdot 9}}.$$

Wynik pomiaru średnicy walca zapisać:

$$D = \bar{D} \pm u_A(\bar{D}).$$

2. Obliczyć średnią objętość walca \bar{V} :

$$\bar{V} = \pi \frac{\bar{D}^2}{4} \cdot \bar{h}.$$

Rachunek niepewności

Niepewność objętości walca $u_c(V)$ obliczymy, stosując prawo propagacji niepewności:

$$u_c(V) = \sqrt{\left(\frac{\partial V}{\partial h}\right)^2 (u_A(h))^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial D}\right)^2 (u_A(D))^2},$$

czyli po zróżniczkowaniu wzoru na objętość walca:

$$u_c(V) = \sqrt{\left(\frac{\pi D^2}{4}\right)^2 (u_A(h))^2 + \left(\frac{\pi D h}{2}\right)^2 (u_A(D))^2}.$$

Wynik pomiaru objętości walca zapisujemy w postaci:

$$V = \bar{V} \pm u_c(V).$$

Prawdopodobieństwo, że wartość rzeczywista objętości walca znajduje się w tak wyznaczonym przedziale, wynosi 0,683 (68,3%).

W celu zwiększenia prawdopodobieństwa do 0,95 należy obliczyć niepewność rozszerzoną:

$$U(V) = k \cdot u_c(V),$$

gdzie współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

Na koniec zestawiamy wyniki pomiarów i obliczeń:

wysokość walca	$h = (\dots \pm \dots) \text{ mm},$
średnica walca	$D = (\dots \pm \dots) \text{ mm},$
objętość walca	$V = (\dots \pm \dots) \text{ mm}^3,$
	$V = (\dots \pm \dots) \text{ m}^3.$

B. Wyznaczanie objętości wydrążonego walca

1. Wyznaczenie objętości wydrążonego walca wymaga pomiaru jego wysokości h , średnicy zewnętrznej D i średnicy wewnętrznej d . Wykonać 10 pomiarów każdej z tych wielkości. Wyniki pomiarów h i D zamieścić w tabelkach sporządzonych według wzoru zamieszczonego w części A ćwiczenia. Wyniki pomiaru średnicy wewnętrznej d zamieścić w tabelce:

Lp.	d_i (mm)	\bar{d} (mm)	$d_i - \bar{d}$ (mm)	$(d_i - \bar{d})^2$ (mm ²)	$u_A(\bar{d})$ (mm)
1					
2					
...					
10					
	Σ			Σ	

2. Obliczyć objętość średnią \bar{V} :

$$\bar{V} = \pi \frac{\bar{D}^2}{4} \cdot \bar{h} - \pi \frac{\bar{d}^2}{4} \cdot \bar{h} = \frac{1}{4} \pi \bar{h} (\bar{D}^2 - \bar{d}^2).$$

Rachunek niepewności

Złożoną niepewność standardową $u_c(V)$ obliczamy, stosując prawo propagacji niepewności:

$$u_c(V) = \sqrt{\left(\frac{\partial V}{\partial h}\right)^2 (u_A(h))^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial D}\right)^2 (u_A(D))^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial d}\right)^2 (u_A(d))^2}$$

$$u_c(V) = V \sqrt{\left(\frac{u_A(h)}{h}\right)^2 + 4 \frac{D^2 (u_A(D))^2 + d^2 (u_A(d))^2}{(D^2 - d^2)^2}},$$

w którym: $u_A(\bar{d}) = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{10 \cdot 9}}.$

Wynik pomiaru objętości walca zapiszemy w postaci:

$$V = \bar{V} \pm u_c(V).$$

W celu zwiększenia prawdopodobieństwa do 0,95 należy obliczyć niepewność rozszerzoną:

$$U(V) = k \cdot u_c(V),$$

gdzie współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

Zestawiamy wyniki pomiarów i obliczeń:

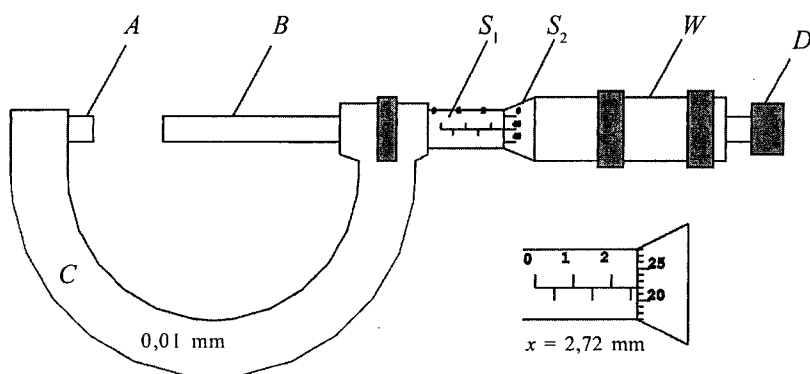
wysokość walca	$h = (\dots \pm \dots) \text{ mm},$
średnica zewnętrzna walca	$D = (\dots \pm \dots) \text{ mm},$
średnica wewnętrzna walca	$d = (\dots \pm \dots) \text{ mm},$
objętość walca	$V = (\dots \pm \dots) \text{ mm}^3,$
	$V = (\dots \pm \dots) \text{ m}^3.$

Pytania kontrolne

1. Omów budowę suwmiarki.
2. Omów zasadę działania noniusza.
3. Podaj definicję niepewności bezwzględnej i niepewności względnej.
4. Co to jest średnia arytmetyczna?
5. Jak wyznacza się niepewność standardową średniej arytmetycznej?
6. Jak wyznacza się niepewność rozszerzoną?

3. Pomiary za pomocą śruby mikrometrycznej

Do pomiarów z dokładnością do 0,01 mm służy przyrząd pomiarowy zwany śrubą mikrometryczną lub, krótko, mikrometrem (rys. 3.1). Śruba mikrometryczna składa się z części nieruchomej (C), szczęk pomiarowych (A i B), między które wkłada się mierzony przedmiot, podziałki (S_1) oraz wrzeciono mikrometrycznego (W) z podziałką (S_2). Wykonując pomiar, szczękę B można dokręcać tylko pokrętłem D , które zaopatrzone jest w odpowiednie sprzęgło, zabezpieczające gwint wrzeciona oraz mierzony przedmiot przed uszkodzeniem.



Rys. 3.1. Budowa śruby mikrometrycznej

Zazwyczaj jeden pełny obrót wrzeciona odpowiada przesunięciu szczęki B o 0,5 mm. Podziałka S_2 podzielona jest na 50 części (od 0 do 50). Odczytując wskazania śruby mikrometrycznej, należy najpierw odczytać liczbę pełnych milimetrów, a następnie sprawdzić, czy na podziałce S_1 widoczna jest kreska odpowiadająca 0,5 mm. Jeżeli nie jest widoczna, to odczyt na skali S_2 jest równy liczbie setnych milimetra. Jeżeli kreska oznaczająca 0,5 mm jest widoczna, to do liczby odczytanej ze skali S_2 dodajemy 50.

Przed pomiarem, po doprowadzeniu do zetknięcia szczęk A i B (za pomocą pokrętki D), należy odczytać wskazanie zerowe. Jeżeli jest ono różne od zera, wówczas do wszystkich odczytów należy wnieść odpowiednią poprawkę.

Wykonanie ćwiczenia

1. Za pomocą śruby mikrometrycznej wykonać 100 pomiarów średnicy drutu (lub grubości płytki prostokątnej) d_i ($i = 1, \dots, 100$). Wyniki pomiarów i obliczeń zapisać w tabelce:

Lp.	d_i (mm)	\bar{d} (mm)	$d_i - \bar{d}$ (mm)	$(d_i - \bar{d})^2$ (mm ²)
1				
2				
...				
100				
	Σ			Σ

2. Obliczyć niepewność standardową pojedynczego pomiaru:

$$u(d) = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{n-1}}$$

oraz niepewność standardową średniej arytmetycznej:

$$u_A(\bar{d}) = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{n(n-1)}},$$

gdzie:

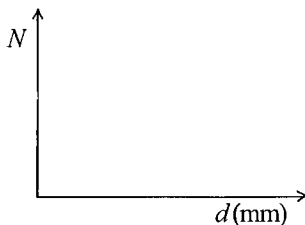
n – liczba pomiarów.

Wynik pomiaru zapisać w postaci:

$$d = \bar{d} \pm u_A(d).$$

3. Zestawić wyniki, podając częstość N występowania danej wartości d . Otrzymane rezultaty przedstawić na wykresie $N = N(d)$. Na podstawie wykresu określić najbardziej prawdopodobną wartość d i porównać ją z obliczoną średnią \bar{d} .

d (mm)	N



Pytania kontrolne

1. Omów budowę śruby mikrometrycznej.
2. Jak dokonuje się odczytu za pomocą śruby mikrometrycznej?
4. Co to jest średnia arytmetyczna?
5. Jak wyznacza się niepewność standardową średniej arytmetycznej?

4. Wyznaczanie gęstości ciał za pomocą wagi elektronicznej

Jednakowe objętości różnych substancji mają różne masy. Masę przypadającą na jednostkę objętości substancji nazywamy *gęstością* lub *masą właściwą* i oznaczamy przez ρ :

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ (kg/m}^3\text{)}.$$

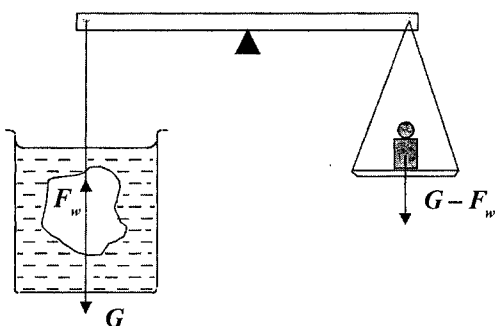
Używa się również pojęcia *gęstości względnej* d , którą nazywamy stosunek masy danego ciała do masy wody m_w w tej samej objętości i temperaturze 4°C ($d = m/m_w = \rho/\rho_w$).

Ciężarem właściwym γ ciała nazywamy stosunek ciężaru G ciała do jego objętości V :

$$\gamma = \frac{G}{V} \text{ (N/m}^3\text{)}.$$

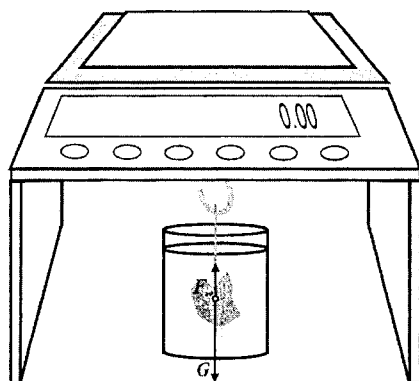
Ponieważ $G = mg = \rho Vg$, otrzymujemy zależność: $\gamma = \rho g$.

Gęstość ciał stałych oraz cieczy można wyznaczyć, korzystając z prawa Archimedesesa, które pozwala na pomiar objętości ciała zanurzonego w cieczy. Stosujemy tu wagę hydrostatyczną, która umożliwia ważenie ciała zarówno w powietrzu, jak i w cieczy (rys. 4.1). Badane ciało zawieszamy na druciku umocowanym na belce wagi i zanurzamy w zlewce z cieczą. Na ciało zanurzone w cieczy oprócz ciężaru G działa siła wyporu (parcia) F_w , która zgodnie



Parciem nazywamy siły wywierane na ciało zanurzone w płynie (cieczy lub gazie). Siły te mają wypadkową pionową, skierowaną do góry, równą całkowitemu ciężarowi płynu wypartego i leżącą na prostej przechodzącej przez środek ciężkości tego ciała (środek parcia).

Rys. 4.1. Zasada wagi hydrostatycznej



Rys. 4.2. Wyznaczanie gęstości za pomocą wagi elektronicznej

z prawem Archimedeasa jest równa ciężarowi cieczy zawartej w objętości równej objętości zanurzonego ciała.

Obecnie zamiast dwuramiennych wag szalkowych używa się wielofunkcyjnych wag elektronicznych. Aby dostosować wagę elektroniczną do pomiarów gęstości należy umieścić ją na podwyższeniu, a nurek lub badany przedmiot podwiesić pod wagą na dołączonym do niej uchwycie (rys. 4.2). Przed przystąpieniem do montażu uchwytu należy zdjąć specjalną zaślepkę chroniącą mechanizm wagi przed zabrudzeniem.

4.1. Wyznaczanie gęstości ciał tonących w wodzie

Ciało stałe zawieszamy na specjalnie przygotowanym haczyku umieszczonym pod wagą i wykonujemy pomiar w powietrzu, a następnie w wodzie destylowanej. Wyniki wyświetlone na wyświetlaczu zapisujemy odpowiednio jako m_1 i m_2 .

Uwzględniając parcie archimedesowskie, możemy napisać dwa równania:

$$m_s g = m_1 g \quad (\text{ciężar w powietrzu}),$$

$$m_s g - V \rho_w g = m_2 g \quad (\text{ciężar w wodzie}),$$

gdzie:

m_s – masa ciała stałego,

V – objętość ciała stałego,

ρ_w – gęstość wody w temperaturze pomiaru.

Po skróceniu przez g i odjęciu równania drugiego od pierwszego otrzymamy:

$$V = \frac{m_1 - m_2}{\rho_w},$$

zatem gęstość ciała stałego:

$$\rho = \frac{m_s}{V} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_w. \quad (4.1)$$

Wykonanie ćwiczenia

1. Zawieszone na druciku ciało zważyć w powietrzu (m_1).
2. To samo ciało zważyć w wodzie destylowanej (m_2).
3. Z tablic fizycznych odczytać gęstość wody w temperaturze pomiaru:

$$\rho_w = \dots$$

4. Ze wzoru (4.1) obliczyć gęstości badanych ciał.
5. Wyniki pomiarów i obliczeń zapisać w tabelce:

Rodzaj ciała	m_1 (g)	m_2 (g)	ρ (g/cm ³)	$u_c(\rho)$ (g/cm ³)	$\frac{u_c(\rho)}{\rho} \cdot 100\%$

6. Gęstości badanych ciał zapisać w postaci:

$$\rho = (\rho \pm u_c(\rho)) \text{ g/cm}^3.$$

Rachunek niepewności

Podczas ważenia ciała w powietrzu popełnia się błąd systematyczny, który wynika z nieuwzględnienia siły wyporu powietrza. Niepewność względna powstała z tego powodu jest rzędu 0,05–0,06. Podczas ważenia ciała stałego zanurzonego w cieczy przyczyną błędów są pęcherzyki powietrza „przyklejone” do ciała, które ciężko jest usunąć. Rachunek niepewności ograniczymy jedynie do błędów przypadkowych wynikających z dokładności ważenia. Różniczkując wzór (4.1) po m_1 , m_2 i ρ_w oraz stosując prawo propagacji niepewności, otrzymujemy wzór na złożoną niepewność standardową $u_c(\rho)$ w postaci:

$$u_c(\rho) = \sqrt{\left(\frac{m_2 \rho_w}{(m_1 - m_2)^2}\right)^2 (u_B(m_1))^2 + \left(\frac{m_1 \rho_w}{(m_1 - m_2)^2}\right)^2 (u_B(m_2))^2 + \left(\frac{m_1}{m_1 - m_2}\right)^2 (u_B(\rho_w))^2}.$$

Niepewności standardowe $u_B(m_2)$, $u_B(m_1)$ i $u_B(\rho_w)$ wyznaczymy metodą typu B, otrzymując:

$$u_B(m_2) = u_B(m_1) = \frac{\Delta m}{\sqrt{3}},$$

gdzie:

Δm – dokładność wagi,

$u_B(\rho_w)$ – dziesięciokrotność najmniej znaczącej pozycji odczytanej z tablic.

Niepewność rozszerzoną oblicza się ze wzoru:

$$U(\rho) = k \cdot u_c(\rho),$$

gdzie współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

Niepewności danych tablicowych zazwyczaj są o rząd lub dwa rzędy mniejsze niż niepewności wielkości mierzonych w laboratorium studenckim, co pozwala na nieuwzględnianie członu $\left(\frac{m_1}{m_1 - m_2}\right)^2 (u_B(\rho_w))^2$ we wzorze na $u_c(\rho)$.

4.2. Wyznaczanie gęstości ciał pływających na wodzie

Ciało stałe o gęstości mniejszej od gęstości wody, np. korek lub parafina, „nie chce” zanurzyć się w wodzie, lecz pływa na jej powierzchni. W takim przypadku należy się posłużyć ciałem o dużej gęstości, tak dobranym, aby oba te ciała związane razem tonęły w wodzie. Najpierw ciało o dużej gęstości (np. ołów) ważymy w powietrzu (m_1) i w wodzie (m_2). Pomiary te pozwalają wyznaczyć objętość ciała cięższego od wody:

$$V' = \frac{m_1 - m_2}{\rho_w}.$$

Następnie wiążemy drucikiem oba ciała razem, zawieszamy na szalce i ważymy w powietrzu (m_3) i w wodzie (m_4). Wyrażenie:

$$V'' = \frac{m_3 - m_4}{\rho_w}$$

oznacza łączną objętość obu ciał. Aby obliczyć objętość V ciała lżejszego od wody, należy od objętości łącznej V'' odjąć objętość ciała cięższego od wody V' :

$$V = \frac{m_3 - m_4}{\rho_w} - \frac{m_1 - m_2}{\rho_w} = \frac{m_2 + m_3 - m_1 - m_4}{\rho_w}.$$

Wzór na gęstość ρ ciała lżejszego od wody ma zatem postać:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_2 + m_3 - m_1 - m_4}{m_2 + m_3 - m_1 - m_4} \cdot \rho_w \quad (4.2)$$

gdzie:

m_1 – masa ciała o dużej gęstości (ważenie w powietrzu),

m_2 – masa ciała o dużej gęstości (ważenie w wodzie),

m_3 – łączna masa obu ciał zważona w powietrzu,

m_4 – łączna masa obu ciał zważona w wodzie,

ρ_w – gęstość wody w temperaturze pomiaru.

Wykonanie ćwiczenia

1. Zawiesić ciało stałe cięższe od wody na druciku i zważyć je w powietrzu (m_1).
2. To samo ciało zważyć w wodzie (m_2).
3. Związać drucikiem oba ciała, zawiesić je na szalce wagi i zważyć w powietrzu (m_3).
4. Związane drucikiem oba ciała zważyć w wodzie (m_4).
5. Odczytać z tablic fizycznych gęstość wody w temperaturze pomiaru:

$$\rho_w = \dots$$

6. Ze wzoru (4.2) obliczyć gęstość ciała lżejszego od wody.
7. Wyniki pomiarów i obliczeń zapisać w tabelce:

Rodzaj ciała	m_1 (g)	m_2 (g)	m_3 (g)	m_4 (g)	ρ (g/cm ³)	ρ (kg/m ³)

8. Po obliczeniu niepewności pomiarów gęstości badanych ciał zapisać w postaci:

$$\rho = (\rho \pm u_c(\rho)) \text{ (kg/m}^3\text{)}.$$

Rachunek niepewności

Rachunek niepewności można ograniczyć tylko do wpływu na niepewność pomiaru błędu przypadkowego wynikającego z dokładności ważenia.

Obliczyć złożoną niepewność standardową $u_c(\rho)$:

$$u_c(\rho) = \sqrt{\frac{2\rho[(m_4 - m_2) \cdot u_B(m)]^2 + 2\rho[(m_3 - m_1) \cdot u_B(m)]^2}{(m_2 + m_3 - m_1 - m_4)^2} + \left(\frac{m_3 - m_1}{m_2 + m_3 - m_1 - m_4}\right)^2 (u_B(\rho_w))^2}.$$

Niepewności standardowe $u_B(m) = u_B(m_2) = u_B(m_4) = u_B(m_3) = u_B(m_1)$ i $u_B(\rho_w)$ wyznaczmy metodą typu B, otrzymując:

$$u_B(m) = u_B(m_2) = u_B(m_4) = u_B(m_3) = u_B(m_1) = \frac{\Delta m}{\sqrt{3}},$$

gdzie:

Δm – dokładność wagi,

$u_B(\rho_w)$ – dziesięciokrotność najmniej znaczącej pozycji odczytanej z tablic.

Tak obliczona złożona niepewność standardowa $u_c(\rho)$ gwarantuje, że poszukiwana wielkość znajduje się w przedziale $\rho \pm u_c(\rho)$ z prawdopodobieństwem 0,683.

Niepewność rozszerzona:

$$U(\rho) = k \cdot u_c(\rho),$$

gdzie współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

Niepewność pomiaru gęstości wody destylowanej nieznacznie wpływa na złożoną niepewność standardową gęstości cieczy badanej, wobec czego dopuszczalne jest nieuwzględnianie członu $\left(\frac{m_3 - m_1}{m_2 + m_3 - m_1 - m_4} \right)^2 (u_B(\rho_w))^2$. Został on jednak wyprowadzony w celu umożliwienia pełnego zrozumienia szacowania złożonej niepewności standardowej $u_c(\rho)$.

4.3. Wyznaczanie gęstości cieczy

Ciało stałe, cięższe od wody, ważymy w powietrzu (m_1) oraz w wodzie destylowanej (m_2). Różnica $m_1 - m_2$ oznacza masę wody w objętości zanurzonego ciała stałego. Objętość zanurzonego ciała V równa jest objętości wypartej wody:

$$V = \frac{m_1 - m_2}{\rho_w}.$$

Następnie ciało stałe zanurzamy w badanej cieczy i ważymy. Masę odważników równoważących teraz ciało stałe oznaczymy m_i . Różnica $m_1 - m_i$ oznacza masę badanej cieczy w objętości zanurzonego ciała. Wzór na gęstość badanej cieczy ρ_c możemy zatem zapisać w postaci:

$$\rho_c = \frac{m_1 - m_i}{m_1 - m_2} \rho_w \quad (4.3)$$

gdzie:

- m_1 – masa odważników równoważąca ciało stałe w powietrzu,
- m_2 – masa odważników równoważąca ciało stałe w wodzie,
- m_i – masa odważników równoważąca ciało stałe w badanej cieczy,
- ρ_w – gęstość wody w temperaturze pomiaru.

Wykonanie ćwiczenia

1. Sporządzić roztwory NaCl w wodzie destylowanej o stężeniach: 2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 15%, 20%.
2. Zawiesić na druciku ciało stałe o masie właściwej większej od masy właściwej wody i zważyć je w powietrzu ($m_1 = \dots$).
3. Zważyć ciało stałe w wodzie destylowanej ($m_2 = \dots$).

4. Zważyć ciało stałe kolejno w każdym z roztworów (m_i).

Uwaga: za każdym razem w cieczy powinna być zanurzona taka sama część drucika.

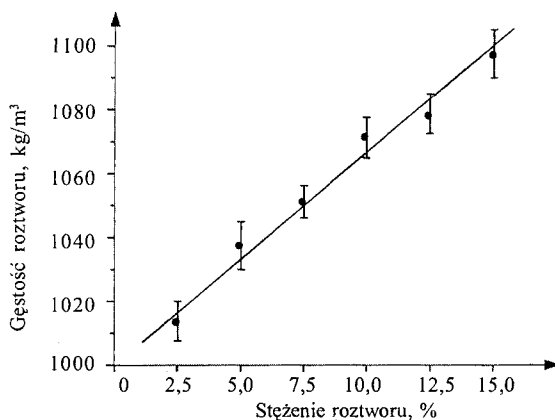
5. Zapisać różnicę $m_1 - m_2 = \dots$ oraz z tablic fizycznych odczytać gęstość wody w temperaturze pomiaru:

$$\rho_w = \dots$$

6. Ze wzoru (4.3) obliczyć masy właściwe badanych cieczy ρ_c , wyniki pomiarów i obliczeń zestawień w tabelce:

Stężenie roztworu (%)	m_i (g)	$m_1 - m_i$ (g)	ρ_c (g/cm ³)	ρ_c (kg/m ³)	$u_c(\rho_c)$ (kg/m ³)	$\frac{u_c(\rho_c)}{\rho_c} \cdot 100\%$
2,5						
5,0						
7,5						
10,0						
15,0						
20,0						

7. Za pomocą komputera lub odręcznie (na papierze milimetrowym) narysować wykres zależności masy właściwej roztworu od jego stężenia $\rho = \rho_c(s)$. Punkt przecięcia osi s i osi $\rho(s)$ ma mieć współrzędne (0%, 1000 kg/m³). Jeżeli wykres jest rysowany ręcznie, skalę na osi gęstości wybrać tak, by 1 cm odpowiadał 10 kg/m³. Punkty pomiarowe nanosić na wykres wraz z wielkościami ich niepewności $u_c(\rho_c)$. Wykres funkcji $\rho_c(s)$ jest linią prostą, która powinna przecinać wszystkie odcinki odpowiadające niepewnościom i leżeć możliwie najbliżej wszystkich punktów $\rho_c(s)$.



8. Korzystając z wykresu, wyznaczyć stężenie otrzymanego roztworu i ocenić niepewność oznaczenia.

Rachunek niepewności

Niepewność pomiaru ρ wyznaczymy, korzystając z prawa przenoszenia niepewności. Różniczkując wzór (4.3), otrzymamy:

$$u_c(\rho_c) = \sqrt{\left(\frac{\rho_w(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_2)^2}\right)^2 (u_B(m_1))^2 + \left(\frac{\rho_w(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_2)^2}\right)^2 (u_B(m_2))^2 + \left(\frac{\rho_w(m_2 - m_1)}{(m_1 - m_2)^2}\right)^2 (u_B(m_1))^2 + \left(\frac{m_1 - m_i}{m_1 - m_2}\right)^2 (u_B(\rho_w))^2}$$

$$u_B(m_1) = u_B(m_2) = u_B(m_i) = \frac{\Delta m}{\sqrt{3}},$$

gdzie:

Δm – dokładność wagi,

$u_B(\rho_w)$ – dziesięciokrotność najmniej znaczącej pozycji odczytanej z tablic.

Niepewność rozszerzona:

$$U(\rho_c) = k \cdot u_c(\rho_c),$$

gdzie współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

Członu $\left(\frac{m_1 - m_i}{m_1 - m_2}\right)^2 (u_B(\rho_w))^2$, jako że w niewielkim stopniu wpływa na złożoną niepewność standardową $u_c(\rho)$, można nie brać pod uwagę przy wyliczaniu $u_c(\rho_c)$.

Pytania kontrolne

1. Podaj definicję i jednostkę masy oraz ciężaru. Jaki jest związek między tymi wielkościami?
2. Podaj definicję siły wyporu.
3. Podaj definicję i jednostkę gęstości.
4. Jak wyznaczyć gęstość ciała stałego za pomocą wagi hydrostatycznej?
5. Jak wyznaczyć gęstość ciała stałego o gęstości mniejszej od gęstości wody za pomocą wagi hydrostatycznej?
6. Jak wyznaczyć gęstość cieczy za pomocą wagi hydrostatycznej?

5. Wyznaczanie gęstości cieczy za pomocą wagi Mohra

Waga Mohra (rys. 5.1) jest dźwignią dwustronną nierównoramienną. Ramię dłuższe jest podzielone na dziesięć równych części. Na jego końcu zawieszony jest ciężarek zwany *nurkiem* (N). Jest nim najczęściej szklana ampulka z rtęcią. Krótsze ramię wagi zaopatrzone jest w przeciwwagę, która równoważy nurek zawieszony w powietrzu. W podstawie wagi znajduje się śruba (S), którą reguluje się wagę w ten sposób, aby ostrze przeciwwagi znajdowało się dokładnie naprzeciw ostrza nieruchomego. Należy zwrócić uwagę na to, aby śruba ta była w płaszczyźnie pionowej przechodzącej przez belkę wagi, gdyż tylko wówczas możliwa jest regulacja wagi.

Do wagi dołączony jest komplet 3 lub 4 ciężarków, tzw. koników (mogą mieć one różny kształt). Największy z nich, zwany konikiem jednostkowym, jest tak wykonany, aby po jego zawieszeniu na haczyku, na którym wisi nurek, zrównoważył parcie, jakiego doznaje nurek zanurzony w destylowanej wodzie o temperaturze 15°C . Ciężarek ten zawieszony na kresce np. „7” jest równoważny 0,7 ciężaru konika jednostkowego zawieszonego na kresce „10”. Ciężary następnych koników wynoszą: 0,1, 0,01, 0,001 ciężaru konika jednostkowego. Nurek o objętości V zanurzony całkowicie w wodzie o gęstości ρ_w doznaje parcia $P_w = \rho_w g V$ (g – przyspieszenie ziemskie).

To samo ciało zanurzone całkowicie w cieczy o gęstości ρ_c doznaje parcia $P_c = \rho_c g V$. Ze stosunku:

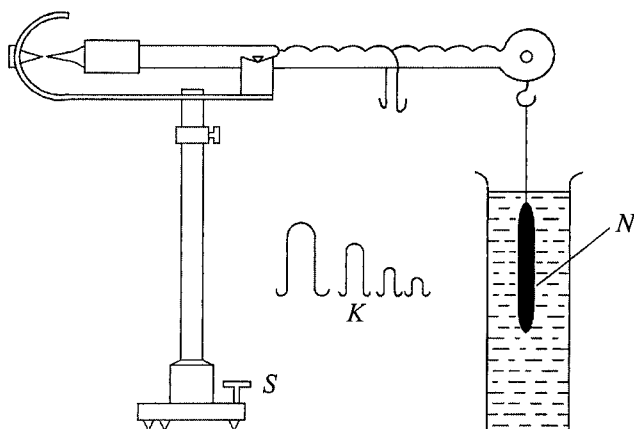
$$\frac{\rho_c g V}{\rho_w g V} = \frac{P_c}{P_w}$$

otrzymamy:

$$\rho_c = \rho_w \frac{P_c}{P_w} \quad (5.1)$$

Gęstość ρ_c cieczy można zatem wyznaczyć, jeżeli znane są gęstość ρ_w oraz stosunek P_c/P_w .

Pomiary gęstości cieczy dokonujemy w ten sposób, że równoważymy parcie wywierane na nurek zanurzony w wodzie i cieczy badanej przez odpowiednie



Rys. 5.1. Waga Mohra

rozmieszczenie ciężarków w nacięciach dźwigni, czyli doprowadzamy do równowagi momentów sił działających na oba ramiona wagi.

Zanurzamy pływak w wodzie i oznaczamy ramiona sił odpowiadające poszczególnym ciężarkom przez r_1 , r_2 , r_3 , a odległość punktu zawieszenia nurka od osi obrotu – przez r . Wówczas warunek równowagi dźwigni ma następującą postać:

$$P_w r = (1r_1 + 0,1r_2 + 0,01r_3)P \quad (5.2)$$

gdzie:

P_w – parcie na nurek,

P – ciężar największego konika.

Dla nurka zanurzonego w badanej cieczy oznaczmy ramiona sił odpowiadające poszczególnym konikom przez k_1 , k_2 , k_3 ; wówczas:

$$P_c r = (1k_1 + 0,1k_2 + 0,01k_3)P \quad (5.3)$$

Dzieląc stronami równanie (5.3) przez (5.2) i skracając przez r i P , otrzymamy stosunek P_c/P_w , zatem zgodnie z równaniem (5.1) gęstość badanej cieczy dana jest wzorem:

$$\rho_c = \frac{P_c}{P_w} \rho_w = \frac{k_1 + 0,1k_2 + 0,01k_3}{r_1 + 0,1r_2 + 0,01r_3} \rho_w \quad (5.4)$$

Założmy, że zrównoważenie wagi Mohra nastąpiło przy następującym rozmieszczeniu ciężarków:

– dla wody:

$$P_w = (1 \cdot 0,9 + 0,1 \cdot 0,9 + 0,01 \cdot 0,8)P,$$

– dla badanej cieczy:

$$P_c = (1 \cdot 1 + 1 \cdot 0,2 + 0,1 \cdot 0,4 + 0,01 \cdot 0,9)P.$$

Temperatury wody i cieczy były jednakowe i wynosiły 19°C. Gęstość wody w tej temperaturze to $\rho_w = 0,9984 \text{ g/cm}^3$. Wobec tego, zgodnie ze wzorem (5.1), gęstość badanej cieczy wynosi:

$$\rho_c = \frac{P_c}{P_w} \cdot \rho_w = \frac{1 + 0,2 + 0,04 + 0,009}{0,9 + 0,09 + 0,008} \cdot 0,9984 = 1,2495 \text{ g/cm}^3.$$

Wykonanie ćwiczenia

1. Sporządzić roztwory NaCl w wodzie destylowanej o stężeniach: 2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 15%, 20%.
2. Ustawić wagę tak, aby śruba S w podstawie znajdowała się w płaszczyźnie ramienia.
3. Zawiesić czysty i starannie wysuszony nurek na końcu dłuższego ramienia. Kręcąc śrubą, doprowadzić wagę do stanu równowagi. Nie przenosić wagi po wyregulowaniu.
4. Umieścić nurek w wodzie destylowanej tak, aby cały był zanurzony. Sprawdzić, czy nie ma na nim pęcherzyków powietrza. Jeśli są, należy je usunąć.
5. Na belce wagi należy zawiesić ciężarki tak, by z powrotem doprowadzić wagę do równowagi. Ciężarki umieszcza się systematycznie, zaczynając od zawieszenia największego na końcu ramienia (na haczyku). Jeżeli moment siły ciężkości jest za duży, ciężarek należy przesunąć o 1 działkę w kierunku osi belki, ponownie sprawdzić równowagę itd. Położenie ciężarka ustala się na najdalszej od osi działce zapewniającej niedowagę. Podobnie postępuje się z mniejszymi ciężarkami aż do osiągnięcia stanu równowagi. Położenie równowagi należy wyznaczać w sposób dynamiczny; przez delikatne dotknięcie palcem wytrąca się belkę z położenia równowagi, a następnie obserwuje wychylenia ostrza. Waga jest w równowadze, jeśli wielkości kolejnych wychyleń w górę i w dół są porównywalne. Zapisać wartość parcia na nurek zanurzony w wodzie:

$$P_w = \dots$$

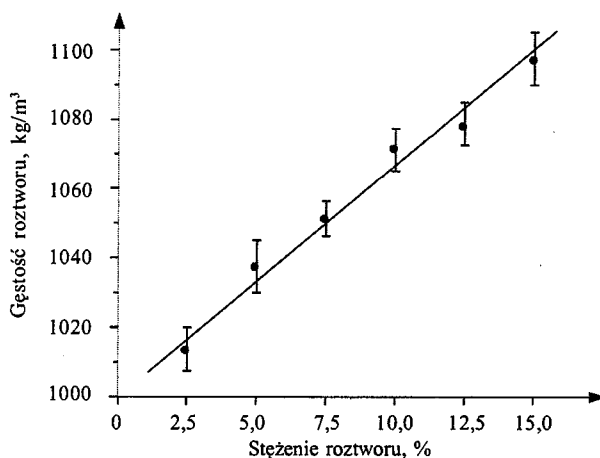
6. Zmierzyć temperaturę wody i z tablic fizycznych odczytać gęstość wody w temperaturze pomiaru:

$$\rho_w = \dots$$

7. Wyjąć nurek, starannie go wysuszyć i zanurzyć w cieczy o nieznannej gęstości. Zrównoważyć wagę.
8. Momenty sił równoważących parcie cieczy P_c oraz pozostałe wyniki i obliczenia zestawić w tabelce:

Stężenie roztworu (%)	Moment siły (P_c) równoważący parcie cieczy	ρ_c (g/cm ³)	ρ_c (kg/m ³)	$u_c(\rho_c)$ (kg/m ³)	$\frac{u_c(\rho_c)}{\rho_c} \cdot 100\%$
2,5					
5,0					
7,5					
10,0					
15,0					
20,0					

9. Narysować wykres zależności masy właściwej roztworu od jego stężenia $\rho = \rho_c(s)$.



10. Korzystając z wykresu, wyznaczyć stężenie otrzymanego roztworu i ocenić niepewność oznaczenia.

Rachunek niepewności

Niepewność pomiaru gęstości cieczy obliczamy, różniczkując wzór 5.1 i stosując prawo propagacji niepewności:

$$u_c(\rho_c) = \sqrt{\left(\frac{1}{P_w}\right)^2 (u_B(P_c))^2 + \left(\frac{P_c}{P_w^2}\right)^2 (u_B(P_w))^2}$$

$$u_B(P_c) = u_B(P_w) = \frac{\Delta P_c}{\sqrt{3}}$$

$$\Delta P_c = \Delta l_c \cdot 0,01P$$

$$\Delta l_c = \Delta l_w = 0,1,$$

$$\Delta P_w = \Delta l_w \cdot 0,01P$$

gdzie:

ΔP_c , ΔP_w – dokładność wagi Mohra.

Aby oszacować ΔP_c , ΔP_w , należy wyznaczyć najmniejsze zmiany Δl_c , Δl_w położenia ciężarka $0,01P$, które powodują dostrzegalne zachwianie równowagi wagi, w przypadku gdy nurek zanurzony jest w wodzie lub badanej cieczy. We wzorze na złożoną niepewność standardową $u_c(\rho_c)$ nie uwzględniono niepewności wyznaczenia gęstości wody destylowanej, która w niewielkim stopniu wpływa na niepewność pomiaru gęstości cieczy.

Niepewność względna procentowa to:

$$\frac{u_c(\rho_c)}{\rho_c} \cdot 100\%,$$

a niepewność rozszerzona:

$$U(\rho_c) = k \cdot u_c(\rho_c),$$

gdzie współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

Pytania kontrolne

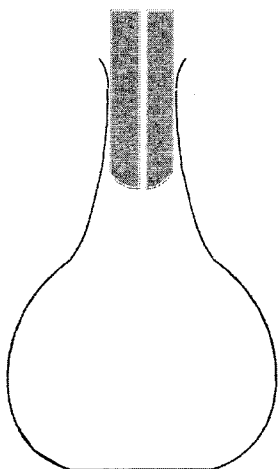
1. Podaj definicję i jednostkę gęstości.
2. Podaj definicję momentu siły oraz warunek równowagi wagi Mohra.
3. Jak wyznaczyć gęstość cieczy za pomocą wagi Mohra?

6. Wyznaczanie gęstości ciał za pomocą piknometru

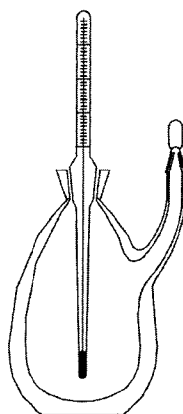
Piknometr jest to niewielkie szklane naczynie (zwykle o pojemności 20–50 cm³) z doszlifowanym korkiem (rys. 6.1). Przez korek przechodzi włoskowaty kanalik, który umożliwia wypłynięcie nadmiaru cieczy. Niewielka średnica tego kanalika ogranicza parowanie cieczy, dzięki czemu błąd, który może powstać przy niedokładnym wyrównaniu powierzchni cieczy w kanaliku z górną powierzchnią korka, jest mniejszy. Przy pomiarach gęstości cieczy szybko parujących (np. eteru lub alkoholu), aby ograniczyć parowanie, zaleca się położenie na powierzchni kanalika warstwy ochronnej z oleju parafinowego.

Dokładniejsze piknometry (rys. 6.2) mają zamiast korka doszlifowany termometr. Rurka włoskowata, zamykana doszlifowanym kapturkiem, znajduje się z boku. Termiczne izolowanie cieczy umożliwiają podwójne ścianki piknometrów, między którymi jest próżnia.

Przed pomiarem gęstości należy piknometr oczyścić i wysuszyć. Myjemy go wodą i płuczemy cieczą szybko parującą, np. alkoholem. Następnie suszymy w suszarce lub strumieniem ciepłego powietrza, np. z elektrycznej suszarki.



Rys. 6.1. Piknometr zwykły



Rys. 6.2. Piknometr o podwójnych ściankach z termometrem

Za pomocą piknometru można wyznaczyć zarówno gęstość cieczy, jak i gęstość ciał stałych, pod warunkiem że dysponujemy takimi ich kawałkami, które można umieścić w piknometrze.

Pomiar gęstości cieczy polega na wyznaczeniu masy badanej cieczy w objętości piknometru oraz masy wody w tej samej objętości. Dzieliąc te masy przez siebie, znajdziemy gęstość cieczy (przyjmując w przybliżeniu, że masa wody w gramach jest liczbowo równa jej objętości w cm^3).

Wyznaczając gęstość ciała stałego, wyznaczamy najpierw masę piknometru z wodą. Następnie wrzucamy do piknometru ciało stałe, wskutek czego wylewa się tyle wody, ile wypiera wrzucone ciało. Masa tego ciała podzielona przez masę wypartej wody jest gęstością względną badanego ciała.

6.1. Wyznaczanie gęstości cieczy

Aby wyznaczyć gęstość cieczy, należy wykonać, posługując się wagą analityczną, trzy ważenia:

- pustego piknometru (powinien być czysty i suchy) razem z korkiem; jego masę oznaczmy przez m_1 ,
- piknometru napełnionego wodą destylowaną (m_2),
- piknometru napełnionego badaną cieczą (m_3).

Przed każdym ważeniem piknometr należy starannie osuszyć.

Gęstość bezwzględną cieczy wyznaczamy ze wzoru:

$$\rho_c = \frac{m_c}{V} \quad (6.1)$$

gdzie masa cieczy $m_c = m_3 - m_1$.

Gęstość wody w temperaturze pokojowej, w której przeprowadzamy pomiar, jest mniejsza od 1 g/cm^3 , dlatego za objętość cieczy nie możemy przyjąć liczbowej wartości masy wody. Skorzystamy więc z zależności $m = V\rho$. Zatem dla naszych pomiarów masa wody w objętości piknometru wynosi:

$$m_w = m_2 - m_1 = V\rho_w,$$

skąd:

$$V = \frac{m_2 - m_1}{\rho_w}.$$

Podstawiając wzór na V do wzoru (6.1) oraz uwzględniając, że $m_c = m_3 - m_1$, otrzymamy wzór na gęstość cieczy¹:

¹ Często wyznacza się gęstość względną, odnosząc gęstość ciała do gęstości wody o temperaturze 4°C , kiedy jej gęstość ρ_4 jest równa 1 g/cm^3 . Gęstość względną d dana jest zależnością: $d = \rho_c/\rho_4$.

$$\rho_c = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \rho_w \quad (6.2)$$

gdzie:

m_1 – masa pustego piknometru,

m_2 – masa piknometru napełnionego wodą destylowaną,

m_3 – masa piknometru napełnionego badaną cieczą,

ρ_w – gęstość wody w temperaturze pomiaru (odczytana z tablic).

Wykonanie ćwiczenia

1. Sporządzić roztwory NaCl w wodzie destylowanej o stężeniach: 2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 15%, 20%.
2. Wymyć piknometr wodą destylowaną, przepłukać alkoholem i wysuszyć.
3. Wyznaczyć masę pustego piknometru (m_1).
4. Wyznaczyć masę piknometru napełnionego wodą destylowaną (m_2). Zmierzyć temperaturę t wody.
5. Po osuszeniu piknometru i napełnieniu go badaną cieczą wyznaczyć masę (m_3).

Uwaga: Piknometr powinien być całkowicie wypełniony cieczą. Nadmiar cieczy, która wypłynęła przez rurkę włoskowatą, należy wytrzeć bibułą.

6. Ze wzoru (6.2) obliczyć gęstość roztworu (ρ_c).
7. Powtórzyć punkty 5 i 6 instrukcji dla wszystkich roztworów.
8. Zapisać wartości:

$$m_1 = \dots \quad t = \dots$$

$$m_2 = \dots \quad \rho_w = \dots$$

9. Pozostałe wyniki pomiarów i obliczeń zestawień w tabelce:

Stężenie roztworu (%)	m_3 (g)	$m_3 - m_1$ (g)	ρ_c (g/cm ³)	ρ_c (kg/m ³)	$u(\rho_c)$ (kg/m ³)	$\frac{u(\rho_c)}{\rho_c} \cdot 100\%$
2,5						
5,0						
7,5						
10,0						
15,0						
20,0						

10. Narysować wykres zależności masy właściwej roztworu od jego stężenia $\rho = \rho_c(s)$. Punkt przecięcia osi s i osi $\rho(s)$ ma mieć współrzędne (0%, 1000 kg/m³). Jeżeli wykres jest rysowany ręcznie, skalę na osi gęstości należy wybrać tak, by 1 cm odpowiadał 10 kg/m³. Punkty pomiarowe nanosić

na wykres wraz z wielkościami ich niepewności $u_c(\rho)$. Wykres funkcji $\rho_c(s)$ jest linią prostą, która powinna przecinać wszystkie odcinki odpowiadające niepewnościom $u_c(\rho)$ i leżeć możliwie najbliżej wszystkich punktów $\rho(s)$.

11. Korzystając z wykresu, wyznaczyć stężenie otrzymanego roztworu i ocenić niepewność jego oznaczenia.

Rachunek niepewności

Niepewność pomiaru gęstości ρ_c wyznaczmy, korzystając z prawa propagacji niepewności. Różniczkując wzór 6.2, otrzymamy:

$$u_c(\rho_c) = \sqrt{\left(\frac{\rho_w(m_3 - m_2)}{(m_2 - m_1)^2}\right)^2 (u_B(m_1))^2 + \left(\frac{\rho_w}{m_2 - m_1}\right)^2 (u_B(m_3))^2 + \left(\frac{\rho_w(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)^2}\right)^2 (u_B(m_2))^2 + \left(\frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1}\right)^2 (u_B(\rho_w))^2}$$

$$u_B(m_1) = u_B(m_2) = u_B(m_3) = \frac{\Delta m}{\sqrt{3}},$$

gdzie:

Δm – dokładność wagi,

$u_B(\rho_w)$ – dziesięciokrotność najmniej znaczącej pozycji odczytanej z tablic.

Niepewność rozszerzona:

$$U(\rho) = k \cdot u_c(\rho_c),$$

gdzie współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

Człon $\left(\frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1}\right)^2 (u_B(\rho_w))^2$ można pominąć w obliczeniach, ponieważ gęstość wody odczytana z tablic obarczona jest niewielką niepewnością. Niepewność ta nieznacznie wpływa na złożoną niepewność standardową $u_c(\rho_c)$.

6.2. Wyznaczanie gęstości ciał stałych

Za pomocą piknometru można również wyznaczyć gęstość ciał stałych, ale jak już wspomniano, jedynie takich, które udaje się do niego włożyć (ziarnisty piasek, śrut, sproszkowane ciała krystaliczne itp.). Wyznaczenie gęstości takich ciał sprowadza się do wykonania trzech ważeń.

Należy odważyć taką ilość ciała sypkiego, aby jego objętość była równa od 1/3 do 1/2 objętości piknometru; oznaczmy ją przez m_1 . Biorąc zbyt małą ilość ciała stałego, popełnilibyśmy przy ważeniu duży błąd względny. Następnie napełniamy piknometr wodą destylowaną i ważymy. Jego masę oznaczmy przez m_2 .

Do piknometru z wodą wrzucamy zważone uprzednio ciało stałe. Przed zamknięciem piknometru korkiem wstrząsamy nim wielokrotnie, aby usunąć pęcherzyki powietrza, które przyłgnęły do badanego ciała. Zamknięty piknometr dokładnie wycieramy bibułą i ważymy; jego masę oznaczamy przez m_3 .

Po wrzuceniu ciała stałego z piknometru wylewa się woda o takiej objętości, jaką zajęło ciało stałe. Masa wody w objętości ciała jest równa masie wody, która wylała się z piknometru. Suma $m_1 + m_2$ to suma trzech mas: masy ciała, masy piknometru, masy wody w objętości piknometru. Natomiast masa m_3 jest sumą trzech innych mas: masy ciała, masy piknometru i masy wody w objętości zmniejszonej o objętość ciała stałego. Odejmując od sumy pierwszej sumę drugą, otrzymamy masę wody w objętości ciała. Zatem masa wody w objętości ciała wynosi:

$$m_w = m_1 + m_2 - m_3,$$

natomiast objętość ciała stałego to:

$$V = \frac{m_w}{\rho_w} = \frac{m_1 + m_2 - m_3}{\rho_w}.$$

Zatem gęstość ciała stałego:

$$\rho_c = \frac{m_1}{V} = \frac{m_1}{m_1 + m_2 - m_3} \rho_w \quad (6.3)$$

gdzie:

m_1 – masa ciała stałego,

m_2 – masa piknometru napełnionego wodą destylowaną,

m_3 – masa piknometru + woda + ciało stałe,

ρ_w – gęstość wody w temperaturze pomiaru.

Wykonanie ćwiczenia

1. Odważyć taką ilość ciała sypkiego, aby jego objętość była równa od 1/3 do 1/2 objętości piknometru (m_1).
2. Zważyć piknometr napełniony wodą destylowaną (m_2).
3. Zmierzyć temperaturę t wody destylowanej.
4. Wsypać do piknometru wypełnionego wodą destylowaną badane ciało i zważyć piknometr z całą zawartością (m_3).
5. Zapisać wartości: $m_2 = \dots$, $t = \dots$, $\rho_w = \dots$
6. Pozostałe wyniki pomiarów i obliczeń zestawić w tabelce:

Rodzaj ciała stałego	m_1 (g)	m_3 (g)	ρ_c (g/cm ³)	ρ_c (kg/m ³)	$u_c(\rho_c)$ (kg/m ³)

7. Ze wzoru (6.3) obliczyć gęstość ciała stałego.

Rachunek niepewności

Złożoną niepewność standardową pomiaru gęstości ciała stałego obliczamy ze wzoru:

$$u_c(\rho_c) = \sqrt{\left(\frac{\rho_w(m_2 - m_3)}{(m_1 + m_2 - m_3)^2}\right)^2 (u_B(m_1))^2 + \left(\frac{\rho_w m_1}{(m_1 + m_2 - m_3)^2}\right)^2 (u_B(m_2))^2 + \left(\frac{m_1}{(m_1 + m_2 - m_3)}\right)^2 (u_B(\rho_w))^2}$$

$$u_B(m_1) = u_B(m_2) = u_B(m_3) = \frac{\Delta m}{\sqrt{3}},$$

gdzie:

Δm – dokładność wagi,

$u_B(\rho_w)$ – dziesięciokrotność najmniej znaczącej pozycji odczytanej z tablic.

Niepewność rozszerzona:

$$U(\rho) = k \cdot u_c(\rho_c),$$

gdzie współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

Człon $\left(\frac{m_1}{(m_1 + m_2 - m_3)}\right)^2 (u_B(\rho_w))^2$ można pominąć w obliczeniach, jako że gęstość wody odczytana z tablic obarczona jest niewielką niepewnością. Niepewność ta nieznacznie wpływa na złożoną niepewność standardową $u_c(\rho_c)$.

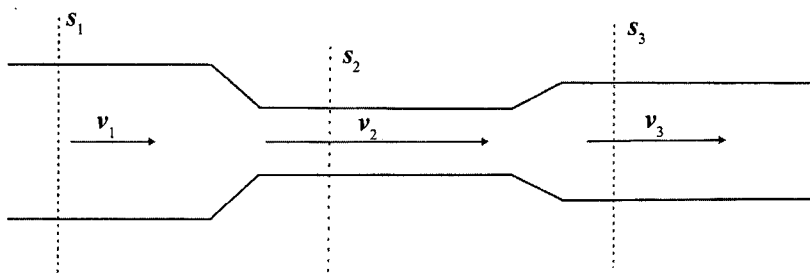
Pytania kontrolne

1. Podaj definicję i jednostkę gęstości.
2. Masę właściwą $1,2 \text{ g/cm}^3$ przelicz na kg/m^3 .
3. Opisz, jak wyznaczyć gęstość cieczy za pomocą piknometru i wyprowadź wzór na tę gęstość.
4. Opisz, jak wyznaczyć gęstość ciała stałego za pomocą piknometru i wyprowadź wzór na tę gęstość.

7. Wyznaczanie szybkości przepływu cieczy i gazów

Ciecze charakteryzują się bardzo małą ściśliwością i stosunkowo dużą lepkością. Gazy natomiast są ściśliwe, ale odznaczają się małą lepkością (ok. 10^4 razy mniejszą od cieczy). Pomimo tych różnic podobieństwo procesów zachodzących w przepływających cieczach oraz gazach jest tak duże, że w hydrodynamice obydwa te stany skupienia noszą wspólną nazwę „płynów”.

Płyn nazywamy *idealnym*, jeśli jest nieściśliwy i pozbawiony lepkości. W rzeczywistości takie płyny nie istnieją. Są tylko lepszym lub gorszym przybliżeniem płynów rzeczywistych. Równania otrzymane dla nich tylko w przybliżeniu oddają rzeczywistość, pozwalają jednak na zrozumienie zjawisk, a w wielu przypadkach dają zadowalające wyniki. Niektóre ciecze, np. wodę, można przy małych prędkościach przepływu (bez obawy popełnienia dużego błędu) traktować jak ciecz idealną. Gazy można traktować jako płyny idealne dla szybkości przepływu do 100 m/s.



Rys. 7.1. Przepływ cieczy przewodem o zmiennym przekroju

Zasadniczymi prawami opisującymi przepływ laminarny (warstwowy) idealnych cieczy i gazów są: prawo ciągłości strumienia oraz prawo Bernoulliego.

Prawo (równanie) ciągłości strumienia ma postać:

$$vS = \text{const} \quad (7.1)$$

i można je sformułować następująco: *iloczyn szybkości przepływu i przekroju poprzecznego przewodu jest w każdym miejscu przewodu wartością stałą.*

Rozpatrując przepływ dla dowolnych przekrojów przewodu (rys. 7.1), równanie (7.1) można zapisać:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{S_2}{S_1} \quad \text{lub} \quad v_1 : v_2 : v_3 = \frac{1}{S_1} : \frac{1}{S_2} : \frac{1}{S_3}.$$

Ostatni zapis oznacza, że: *szybkości przepływu cieczy idealnej w różnych miejscach przewodu są odwrotnie proporcjonalne do przekroju tych miejsc.*

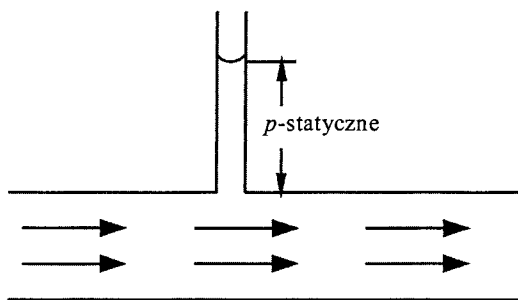
Prawo Bernoulliego w najprostszym przypadku przepływu cieczy lub gazu o gęstości ρ przez przewód poziomy ma postać równania:

$$p + \frac{\rho v^2}{2} = p_c (\text{const}) \quad (7.2)$$

Pierwszy składnik lewej strony równania oznacza ciśnienie statyczne, drugi – dynamiczne. Zasadniczy sens tego prawa to: *suma ciśnienia statycznego i dynamicznego w każdym miejscu przewodu jest stała i równa ciśnieniu całkowitemu, jakie panuje w strumieniu płynącej cieczy.* Równanie Bernoulliego zapisane dla dwóch różnych przekrojów przewodu ma postać:

$$p_1 + \frac{\rho v_1^2}{2} = p_2 + \frac{\rho v_2^2}{2} \quad (7.3)$$

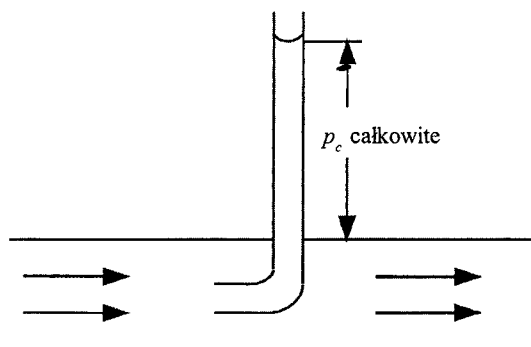
Ciśnienie statyczne działa prostopadłe do kierunku przepływu i wywiera ciśnienie na boczne ścianki przewodu. Można je zmierzyć za pomocą dowolnego manometru załączonego do otworu zrobionego w bocznej ściance przewodu (np. jak na rys. 7.2). Jeżeli ciecz o gęstości ρ wzniesie się na wysokość h , to ciśnienie statyczne wyniesie $p = \rho gh$ (g – przyspieszenie ziemskie).



Rys. 7.2. Pomiar ciśnienia statycznego

Ciśnienie dynamiczne $\rho v^2/2$ jest „ciśnieniem prędkości”. Związane jest ono z ruchem cieczy i nie wywiera nacisku na boczne ścianki przewodu. Ujawnia się dopiero wtedy, gdy próbujemy zatrzymać poruszającą się ciecz lub gaz, np. płytką ustawioną prostopadłe do kierunku strumienia. Wstawiając do strumienia otwartą

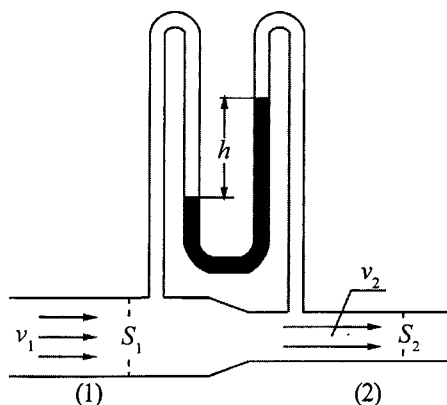
rukę tak, by strumień płynu był zmuszony do zatrzymania się na powierzchni otworu (tzw. *rurka Pitota*), mierzymy ciśnienie całkowite: $p_c = p + \rho v^2/2$ (rys. 7.3). Wówczas bowiem ciśnienie dynamiczne $\rho v^2/2$ dodaje się do stale panującego w danym miejscu ciśnienia statycznego p . Różnica ciśnienia całkowitego i statycznego wyznacza ciśnienie dynamiczne.



Rys. 7.3. Pomiar ciśnienia całkowitego

7.1. Pomiar szybkości przepływu wody

Prędkość przepływu cieczy można ustalić na podstawie ciśnienia statycznego oraz całkowitego, korzystając ze wzoru (7.2). Taki pomiar wymaga jednak wprowadzenia do wnętrza przewodu sondy pomiarowej, która zakłóca przepływ cieczy. Dlatego pomiar prędkości przepływu cieczy wykonuje się zwykle za pomocą tzw. *rurki Venturiego* (rys. 7.4). Mierzy się ciśnienie statyczne w dwu miejscach przewodu o różnych przekrojach i z otrzymanej różnicy ciśnień wyznacza się prędkość przepływu cieczy.



Rys. 7.4. Pomiar prędkości przepływu cieczy

Na podstawie wyżej omówionych praw możemy napisać dwa równania:

$$p_1 + \frac{\rho v_1^2}{2} = p_2 + \frac{\rho v_2^2}{2},$$

$$v_1 S_1 = v_2 S_2,$$

w których wielkościami znanymi z pomiarów są: różnica ciśnień statycznych $\Delta p = p_1 - p_2$ oraz przekroje S_1 i S_2 . Z równań tych możemy wyznaczyć szybkość przepływu v_1 lub v_2 . Wyznaczmy np. szybkość przepływu v_2 . Z równania pierwszego mamy:

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \frac{1}{2} \rho (v_2^2 - v_1^2),$$

a z równania drugiego:

$$v_1 = v_2 \frac{S_2}{S_1}.$$

Podstawiając v_1 do równania na różnicę ciśnień Δp i wyznaczając v_2 , otrzymujemy:

$$v_2^2 = \frac{2\Delta p S_1^2}{\rho (S_1^2 - S_2^2)}.$$

Różnica ciśnień Δp jest równa ciśnieniu słupa cieczy o wysokości h zmierzonemu na manometrze, czyli $\Delta p = \rho_m hg$. Możemy również podstawić $S = \pi r^2$, wówczas szybkość przepływu cieczy:

$$v_2 = \sqrt{\frac{2 \rho_m hg S_1^2}{\rho (S_1^2 - S_2^2)}} = r_1^2 \sqrt{\frac{2 \rho_m hg}{\rho (r_1^4 - r_2^4)}} \quad (7.4)$$

Analogicznie prędkość v_1 obliczymy ze wzoru:

$$v_1 = \sqrt{\frac{2 \rho_m hg S_2^2}{\rho (S_1^2 - S_2^2)}} = r_2^2 \sqrt{\frac{2 \rho_m hg}{\rho (r_1^4 - r_2^4)}} \quad (7.5)$$

gdzie:

r_1 – promień przekroju szerszego,

r_2 – promień przekroju węższego,

ρ_m – gęstość cieczy manometrycznej,

ρ – gęstość wody,

h – różnica poziomów cieczy manometrycznej,

g – przyspieszenie ziemskie ($9,81 \text{ m/s}^2 = 981 \text{ cm/s}^2$).

Prędkość przepływającej cieczy można również wyznaczyć, stosując prosty pomiar cieczy wypływającej. W tym celu pod jej strumień podstawiamy dowolny zbiornik i w tym samym momencie uruchamiamy stoper. Po pewnym czasie

szybko odstawiamy zbiornik, zatrzymując równocześnie stoper. Objętość wody należy zmierzyć za pomocą dużego cylindra miarowego. Średnią prędkość przepływu otrzymamy z zależności:

$$V = Svt = \pi r^2 vt \quad (7.6)$$

gdzie:

S – powierzchnia przekroju przewodu,

r – promień przewodu.

Okazuje się, że prędkość cieczy wyznaczona ze wzoru (7.5) jest większa niż prędkość wyznaczona przez pomiar objętości (wzór 7.6). Przyczyną tych rozbieżności jest nieuwzględnienie w równaniu Bernoulliego lepkości, która sprawia, że do podtrzymania przepływu cieczy ze stałą prędkością potrzebna jest pewna nadwyżka ciśnienia, która dodaje się do różnicy ciśnień statycznych wskazywanych przez manometr dołączony do przewodu o mniejszym przekroju. Dlatego odczytana wartość h jest większa od różnicy ciśnień statycznych w przekrojach (S_1) i (S_2) i zgodnie ze wzorem (7.5) otrzymuje się większą prędkość przepływu. Aby możliwe było ograniczenie wpływu lepkości, odgałęzienia manometru powinny być w niewielkiej odległości od siebie – 3–4 cm. Wpływ lepkości jest mniejszy przy przepływie przez rurę o większym przekroju.

Wykonanie ćwiczenia

1. Zdjąć przewód od kranu i za pomocą suwmiarki zmierzyć promień przekroju szerszego r_1 i węższego r_2 .
2. Dołączyć przewód do kranu i otwierając go powoli, ustalić strumień wody.
3. Na manometrze odczytać różnicę poziomów h oraz ocenić Δh .
4. Ze wzoru (7.4) obliczyć szybkość v_2 przepływu wody (w przewodzie o mniejszym przekroju).
5. Pomiary wykonać dla trzech różnych prędkości przepływu wody.
6. Wyniki zestawzić w tabelce:

Numer pomiaru	Promień r_1 (mm)	Promień r_2 (mm)	Wskazania manometru h (mm)	Szybkość przepływu v_2 (m/s)	Niepewność pomiaru $u_2(v_2)$ (m/s)

7. Po trzecim pomiarze, nie zmieniając ustawienia kranu, zmierzyć prędkość przepływu wody, korzystając ze wzoru (7.6):

$$v_{II} = \frac{V}{\pi r_2^2 t} \quad (7.7)$$

W tym celu pod strumień wypływającej wody podstawić naczynie, uruchamiając równocześnie stoper. Gdy w naczyniu będzie około 5 litrów wody, odstawić je, zatrzymując równocześnie stoper. Zapisać wyniki pomiarów:

$$V = \dots, r_2 = \dots, t = \dots$$

8. Porównać wyniki v_2 i v_{II} dla trzeciego pomiaru i wyjaśnić ewentualne rozbieżności.

Rachunek niepewności

Niepewność pomiaru prędkości przepływu $u_c(v_2)$ wyznaczymy, korzystając z prawa propagacji niepewności. Przyjmujemy, że niepewności pomiaru ρ i ρ_m jako wielkości tablicowych są niewielkie, co pozwala uważać je za bezbłędne. Różniczkując wzór 7.4 po r_1 , r_2 i h , otrzymamy:

$$u_c(v_2) = v_2 \sqrt{\left(\frac{2r_2^4}{r_1^4(r_1^4 - r_2^4)}\right)^2 (u_B(r_1))^2 + \left(\frac{2r_2^3}{r_1^4 - r_2^4}\right)^2 (u_B(r_2))^2 + \left(\frac{1}{2h}\right)^2 (u_B(h))^2}$$

$$u_B(r_1) = u_B(r_2) = \frac{\Delta r}{\sqrt{3}}$$

$$u_B(h) = \frac{\Delta h}{\sqrt{3}},$$

gdzie:

Δh , Δr – dokładność używanego przyrządu, np. jeżeli pomiar r_1 i r_2 został dokonany za pomocą suwmiarki o dokładności 0,1 mm, to $\Delta r = 0,1$ mm.

Niepewność rozszerzona wyniesie:

$$U(v_2) = k \cdot u_c(v_2),$$

gdzie współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

Niepewność v_{II} również wyznaczymy, opierając się na prawie propagacji niepewności:

$$u_c(v_{II}) = \frac{V}{\pi \cdot r_2^2 t} \sqrt{\left(\frac{1}{V}\right)^2 (u_B(V))^2 + \left(\frac{2}{r_2}\right)^2 (u_B(r_2))^2 + \left(\frac{1}{t}\right)^2 (u_B(t))^2}$$

$$u_B(r_2) = \frac{\Delta r}{\sqrt{3}}, \quad u_B(V) = \frac{\Delta V}{\sqrt{3}}, \quad u_B(t) = \frac{\Delta t}{\sqrt{3}},$$

gdzie:

ΔV , Δr , Δt – dokładność używanego przyrządu.

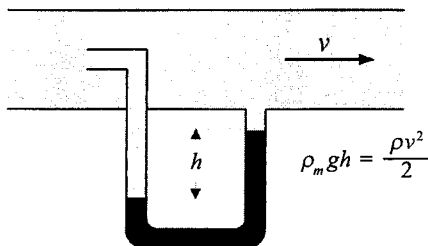
Niepewność rozszerzoną obliczymy ze wzoru:

$$U(v_{II}) = k \cdot u_c(v_{II}),$$

gdzie współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

7.2. Pomiar szybkości przepływu powietrza

Szybkość przepływu powietrza najczęściej mierzy się metodą Prandtla, polegającą na pomiarze różnicy ciśnienia całkowitego i statycznego (rys. 7.5).



Rys. 7.5. Pomiar ciśnienia dynamicznego

Jeżeli manometr napełniony jest cieczą o gęstości ρ_m , to:

$$h \rho_m g = p_c - p_s.$$

Z prawa Bernoulliego wiemy, że:

$$\frac{\rho v^2}{2} = p_c - p_s,$$

gdzie ρ jest gęstością powietrza.

Z powyższych dwóch równań, wyznaczając v , otrzymujemy wzór na prędkość przepływu powietrza:

$$v = \sqrt{\frac{2h\rho_m g}{\rho}} \quad (7.8)$$

gdzie:

h – różnica poziomów cieczy manometrycznej,

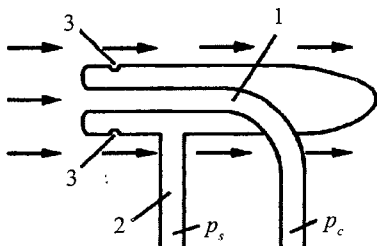
ρ_m – gęstość cieczy manometrycznej,

ρ – gęstość powietrza,

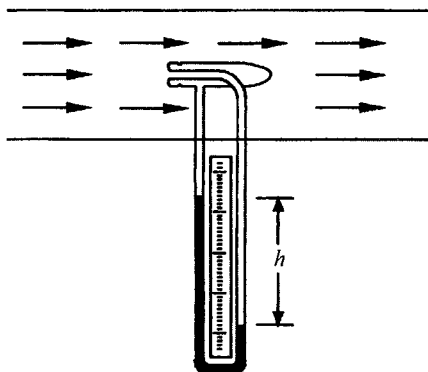
g – przyspieszenie ziemskie.

Do pomiaru szybkości przepływu powietrza można wykorzystać specjalnej konstrukcji *sondę ciśnieniową Prandtla* (rys. 7.6). Odpowiednio wygięta rurka (1) ustawiana jest tak, aby powierzchnia jej przekroju poprzecznego była prostopadła do strumienia powietrza, wobec czego panuje w niej ciśnienie całkowite p_c . Rurka (2) dołączona jest do płaszcza otaczającego rurkę (1), w którym znajdują się otwory (3) o powierzchniach ustawionych stycznie do strumienia, zatem w rurce (2) panuje ciśnienie równe ciśnieniu statycznemu p_s . Obie rurki podłączone są do manometru różnicowego (rys. 7.7), którego wskazania są miarą

ciśnienia dynamicznego. Ze względu na niezbyt dużą w tym przypadku różnicę między ciśnieniem całkowitym i statycznym w manometrze powinna się znajdować ciecz o małej gęstości. Różnica ciśnień jest wówczas równoważona większymi różnicami poziomów cieczy, co zwiększa dokładność pomiarów. Dobrze do tego celu nadają się zabarwiona nafta lub alkohol.



Rys. 7.6. Sonda ciśnieniowa



Rys. 7.7. Pomiar szybkości przepływu gazu

Opisany sposób pomiaru szybkości przepływu dowolnego gazu znajduje zastosowanie w praktyce, np. w tunelach aerodynamicznych i w lotnictwie. Obecność sondy ciśnieniowej, ze względu na jej niewielką średnicę w stosunku do średnicy przewodu, tylko nieznacznie zakłóca przepływ powietrza.

Wykonanie ćwiczenia

1. Podłączyć przewód do dmuchawy, którą może być np. odkurzacz lub suszarka do włosów, z której wymontowano element grzejny.
2. Starannie odczytać na manometrze różnicę poziomów cieczy h .
3. Pomiary powtórzyć dla różnych szybkości przepływu powietrza. Szybkość przepływu powietrza zmieniać, ustawiając odpowiednio przesłonę w przewodzie lub napięcie zasilające dmuchawę.
4. Wyniki zapisać w tabelce:

Numer pomiaru	Różnica poziomów h	Gęstość cieczy manometrycznej ρ_m	Gęstość powietrza ρ	Szybkość przepływu v	Niepewność pomiaru $u_c(v)$

5. Ze wzoru (7.8) obliczyć szybkość przepływu powietrza.

Rachunek niepewności

Niepewność pomiaru prędkości przepływu powietrza v wyznaczamy, opierając się na prawie przenoszenia niepewności. Różniczkując wzór 7.8, otrzymamy:

$$u_c(v) = \sqrt{\frac{\rho_m \cdot g}{2\rho \cdot h}} (u_B(h))^2$$

$$u_B(h) = \frac{\Delta h}{\sqrt{3}},$$

gdzie:

Δh – suma dokładności dwóch odczytów skali.

Niepewność rozszerzona:

$$U(v) = k \cdot u_c(v),$$

gdzie współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

Pytania kontrolne

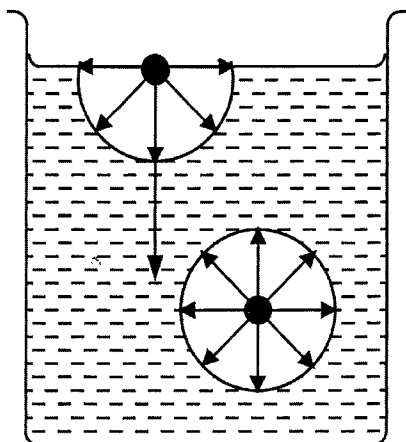
1. Co nazywamy cieczą idealną?
2. Co to jest ciśnienie statyczne i jak się je mierzy?
3. Co to jest ciśnienie całkowite i jak się je mierzy?
4. Co to jest ciśnienie dynamiczne i jak się je mierzy?
5. Omów prawo Bernoulliego.
6. Jak wyznacza się prędkość przepływu cieczy?
7. Jak wyznacza się prędkość przepływu gazów?

8. Wyznaczanie napięcia powierzchniowego cieczy

8.1. Wprowadzenie

Cząsteczki cieczy oddziałują między sobą, wzajemnie się przyciągając. Przyciąganie to nie jest zbyt silne, dzięki czemu cząsteczki łatwo się względem siebie przemieszczają (np. podczas przelewania cieczy). Zasięg działania tych sił jest bardzo mały – dostrzegalna siła oddziaływania rozciąga się od określonej cząsteczki na obszar określony promieniem r , w przybliżeniu równym 10^{-9} m, co stanowi około 5 średnic cząsteczki.

Zupełnie inne jest oddziaływanie sił międzycząsteczkowych wewnątrz cieczy i na jej powierzchni (rys. 8.1). Wewnątrz cieczy na wybraną cząsteczkę oddziałują wszystkie cząsteczki znajdujące się wokół niej w odległości nieprzekraczającej promienia oddziaływania międzycząsteczkowego r . Siły wywierane przez nie na wybraną cząsteczkę mają różne kierunki i statystycznie rzecz biorąc, wzajemnie się znoszą. Innymi słowy, średnia wypadkowa sił wywieranych na cząsteczkę wewnątrz cieczy przez otaczające ją cząsteczki równa jest zeru.



Rys. 8.1. Siły międzycząsteczkowe w cieczy

Inaczej wygląda sytuacja w przypadku cząsteczki znajdującej się na powierzchni cieczy. Sfera oddziaływania cząsteczkowego tylko częściowo znajduje się wewnątrz cieczy – część jej znajduje się na zewnątrz. Wobec tego wypadkowa sił wywieranych na rozpatrywaną cząsteczkę przez inne cząsteczki (czyli wypadkowa sił spójności) skierowana jest pionowo ku dołowi. Na każdą jednostkę powierzchni cieczy działa wypadkowa siła skierowana do wnętrza cieczy.

Ta siła, skierowana zawsze od powierzchni do wnętrza cieczy, sprawia, że ciecz stara się przybrać możliwie najmniejszą powierzchnię. Spośród wszystkich kształtów geometrycznych obejmujących daną objętość najmniejszą powierzchnię ma kula. Stąd dążność do przyjmowania kształtu kulistego przez krople deszczu i mgłę, powstawanie kropli podczas wypływu przez mały otwór, kształt bańki mydlanych itp.

Można udowodnić, że ciśnienie molekularne p wywierane przez sferyczną powierzchnię błony powierzchniowej dane jest wzorem:

$$p = \frac{2\sigma}{r} \quad (8.1)$$

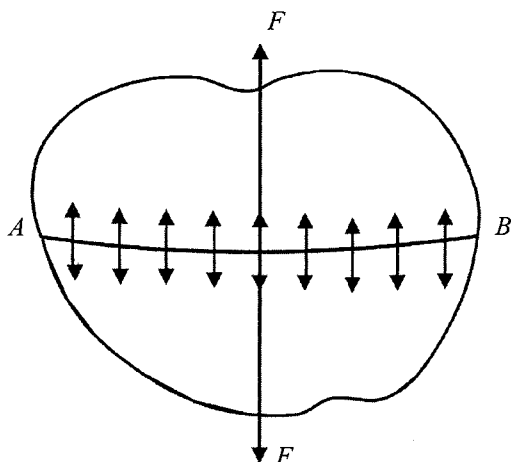
gdzie r jest promieniem powierzchni sferycznej, a σ pewnym współczynnikiem, którego sens fizyczny będzie wyjaśniony później. Ciśnienie jest zatem tym większe, im mniejszy promień ma powierzchnia sferyczna.

Siły molekularne działają nie tylko w głąb cieczy, ale również w płaszczyźnie warstwy powierzchniowej. Sprawiają one, że powierzchnia cieczy zachowuje się analogicznie do napiętej błony gumowej² – aby ją rozzerwać, trzeba przyłożyć odpowiednią siłę. Ta właściwość cieczy nazywa się *napięciem powierzchniowym*. Jeśli na powierzchni cieczy (rys. 8.2) poprowadzimy jakąkolwiek linię AB , to po obu jej stronach będą działały równoważące się siły napięcia powierzchniowego. Całkowita siła napięcia powierzchniowego F działająca po jednej stronie linii jest proporcjonalna do długości tej linii: $F = \sigma l$. Współczynnik proporcjonalności w tym wzorze:

$$\sigma = \frac{F}{l} \quad \left(\frac{\text{N}}{\text{m}} \right) \quad (8.2)$$

zależny od natury cieczy, nazywamy *współczynnikiem napięcia powierzchniowego*. Współczynnik σ równa się liczbowo sile działającej stycznie do powierzchni na jednostkę długości brzegu błonki cieczy. Jednostką napięcia powierzchniowego w SI jest N/m.

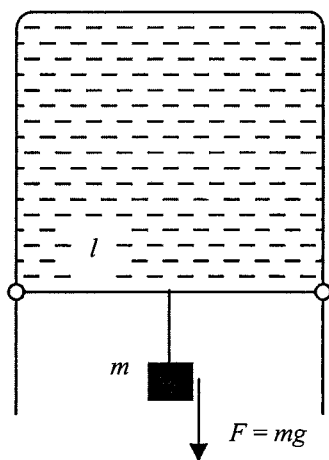
² Analogia ta jest przybliżona. Występuje tu istotna różnica – przy rozciąganiu błonki gumowej wzrasta siła naprężenia, natomiast siła napięcia powierzchniowego nie zmienia się przy rozciąganiu warstwy powierzchniowej.



Rys. 8.2. Siły międzycząsteczkowe w warstwie powierzchniowej

Napięcie powierzchniowe można zmierzyć. Po wyjęciu ramki wykonanej jak na rys. 8.3 z roztworu mydła w wodzie w ramce pozostaje cienka błona z tendencją do kurczenia się. Aby utrzymać tę błonkę rozciągniętą, do ruchomego boku ramki trzeba przyłożyć siłę (np. obciążyć go odpowiednim ciężarkiem). Niech ciężarek o masie m zapobiega kurczeniu się błony, wówczas siła $F = mg$. Siła ta jest proporcjonalna do długości brzegu l błonki:

$$F \sim l.$$

Rys. 8.3. Odpowiednia siła F zapobiega kurczeniu się błony

Aby zastąpić znak proporcjonalności znakiem równości, należy wprowadzić współczynnik proporcjonalności. Błonna napięta na ramce ma jednak dwie powierzchnie, z jednej i drugiej strony, czyli długość brzegu błonki wynosi $2l$. Zatem:

$$F = \sigma \cdot 2l,$$

skąd:

$$\sigma = \frac{F}{2l} \left(\frac{\text{N}}{\text{m}} \right) \quad (8.3)$$

Napięcie powierzchniowe zależy od:

1. Rodzaju cieczy, gdyż różne cząsteczki oddziałują na siebie z różnymi siłami.
2. Temperatury – jej wzrost powoduje zwiększenie energii ruchów termicznych cząsteczek, a tym samym zmniejszenie sił oddziaływań międzycząsteczkowych i w konsekwencji zmniejszenie napięcia powierzchniowego. Zależność σ od temperatury T dana jest wzorem:

$$\sigma = \frac{k}{V^{2/3}} (T_k - T),$$

gdzie:

k – stała dla danej cieczy,

V – objętość molowa danej cieczy,

T_k – temperatura krytyczna.

W tabeli 8.1 zestawiono wartości napięcia powierzchniowego wody w różnych temperaturach oraz kilku wybranych cieczy w temperaturze 20°C .

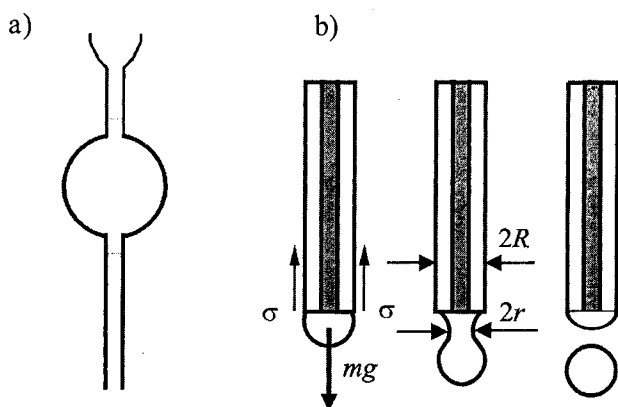
Tab. 8.1. Napięcie powierzchniowe s cieczy (w zetknięciu z powietrzem)

Ciecz	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	$\sigma (\text{N/m})$ $\times 10^{-3}$	Ciecz	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	$\sigma (\text{N/m})$ $\times 10^{-3}$
woda	0	75,6	aceton	20	23,7
	10	74,2	alkohol etylowy	20	22,8
	20	72,8	rtęć	20	480,0
	30	71,2	benzen	20	28,9
	50	67,9	chloroform	20	27,1
	100	58,9	eter etylowy	20	17,0

Środki do prania zmniejszają napięcie powierzchniowe wody, dzięki czemu woda łatwiej wnika w strukturę tkaniny i lepiej spełnia swe zadanie – mówimy, że staje się „miękką”.

8.2. Metoda stalagmometryczna

Jedną z metod wyznaczania napięcia powierzchniowego jest tzw. metoda stalagmometryczna. Stalagmometr to szklana rurka rozszerzona pośrodku (rys. 8.4a). Metoda ta oparta jest na mierzeniu wielkości kropli odrywającej się od rurki o określonej średnicy. Napięcie powierzchniowe nie pozwala na szybki wypływ cieczy z rurki. W miarę wypływu cieczy błona powierzchniowa kropli przewęża się (rys. 8.4b), a następnie w miejscu przewężenia ulega rozerwaniu; z wypływającej cieczy formuje się spadająca kropla. Jeżeli otwór jest bardzo mały, a ciśnienie wywierane przez pozostałą w rurce ciecz niedostateczne (mała wysokość cieczy), kropla może się w ogóle nie oderwać i ciecz przestanie wyciekać³.



Rys. 8.4. Budowa stalagmometru (a) oraz fazy narastania i odrywania się kropeł (b)

Podczas narastania kropli jej ciężar utrzymywany jest przez napięcie powierzchniowe. Oderwanie następuje wówczas, gdy ciężar kropli zrówna się z siłą napięcia powierzchniowego.

Gdyby nie było przewężenia widocznego na rys. 8.4b, warunek równowagi miałby postać:

$$mg = 2\pi R\sigma,$$

gdzie:

m – masa kropli,

g – przyspieszenie ziemskie,

³ Napięcie powierzchniowe sprawia, że ciecz nie przecieka przez powierzchnie o małych otworach, np. przez tkaninę namiotu lub parasola. Wystarczy jednak, przeciągając palcem po wewnętrznej stronie tkaniny, rozerwać błonę powierzchniową, a krople deszczu zaczną przeciekać.

R – zewnętrzny promień rurki,

σ – napięcie powierzchniowe.

Ze względu na występujące przewężenie warunek odrywania się kropli jest następujący:

$$mg = 2\pi r\sigma, \quad (8.4)$$

gdzie:

r – promień przewężenia w momencie odrywania się kropli.

Wartości r nie jest jednak łatwo zmierzyć, można natomiast zmierzyć zewnętrzny promień rurki, czyli R , w następujący sposób. Oznaczmy stosunek R do r przez K_1 . Ma on określoną wartość, zależną od badanej cieczy i stosowanego stalagmometru:

$$\frac{R}{r} = K_1, \quad \text{czyli} \quad r = \frac{R}{K_1} \quad (8.5)$$

Wprowadzając to nowe oznaczenie r do wzoru (8.4) wyrażającego warunek odrywania kropli i wyprowadzając z niego σ , otrzymamy:

$$\sigma = \frac{mg}{2\pi R} K_1.$$

Aby uprościć otrzymany wzór, zakładamy, że $K_1/2\pi = K$, i wówczas:

$$\sigma = \frac{mg}{R} K \quad (8.6)$$

Wartość współczynnika K zależy od stosunku objętości kropli V do sześciannu zewnętrznego promienia R rurki kapilarnej. Został on wyznaczony przez porównanie pomiarów napięcia powierzchniowego metodą stalagmometryczną i metodą rurek kapilarnych. Współczynniki K dla różnych wartości V/R^3 podane są w aneksie (tabela V).

Aby obliczyć objętość jednej kropli, do uprzednio zważonego naczynka wpuszczamy np. 100 kapeł cieczy, ważymy zawartość i obliczamy masę jednej kropli. Ze wzoru $m = \rho V$ wyznaczamy objętość V jednej kropli. Średnicę zewnętrzną rurki mierzymy suwmiarką lub śrubą mikrometryczną. Znając stosunek V/R^3 , w tabeli V (aneks) odczytujemy wartość współczynnika K . Aby wyznaczyć K , zarówno V , jak i R^3 należy wyrazić w tych samych jednostkach, np. w cm^3 lub mm^3 .

Przy mniej dokładnych pomiarach można przyjąć, że funkcja V/R^3 jest stała, i wówczas dla dwu różnych cieczy, otrzymamy:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2},$$

czyli stosunki mas kapeł badanych cieczy mają się do siebie tak, jak stosunki wartości ich napięć powierzchniowych. W taki uproszczony sposób można szybko porównać ze sobą napięcia powierzchniowe cieczy.

Wykonanie ćwiczenia

1. Zważyć na wadze laboratoryjnej suche naczynko wagowe (m_0).
2. Do stalagmometru nalać badaną ciecz – odkręcić kurek tak, aby krople spadały powoli (jedna kropla w ciągu kilku sekund). Gdy poziom cieczy dojdzie do ustalonej kreski, pod stalagmometr podstawić zważone uprzednio naczynko i licząc spadające krople, spuścić do niego około 100 kropeł.
3. Zważyć naczynko wagowe z cieczą (m_c).
4. Obliczyć średnią masę jednej kropli:

$$m = \frac{m_c - m_0}{n},$$

gdzie n jest liczbą spuszczonej do naczynka kropli.

5. Odczytać z tablic (lub wyznaczyć za pomocą wagi Mohra) gęstość ρ_c badanej cieczy w temperaturze pomiaru.
6. Obliczyć średnią objętość jednej kropli:

$$V = \frac{m}{\rho_c}.$$

7. Za pomocą lupy mikrometrycznej zmierzyć średnicę zewnętrzną $2R$ końcówki kapilary.
8. Obliczyć wartość V/R^3 .
9. Dla danych wartości V/R^3 wyznaczyć współczynnik K (tab. V, aneks).
10. Obliczyć wartość napięcia powierzchniowego cieczy:

$$\sigma = \frac{mg}{R} K.$$

11. Pomiary powtórzyć dla dwóch innych rodzajów cieczy.
12. Wyniki pomiarów i obliczeń zamieścić w tabelce:

Wyszczególnienie	Ciecz 1	Ciecz 2	Ciecz 3
Temperatura pomiaru t (°C)			
Masa pustego naczynka m_0 (g)			
Masa naczynka z cieczą m_c (g)			
Liczba kropeł n			
Średnia masa kropli m (g)			
Gęstość cieczy ρ_c (g/cm ³)			
Średnia objętość kropli V (cm ³)			
Promień kapilary R (mm)			
V/R^3			
Współczynnik K			
Napięcie powierzchniowe σ (N/m)			
Niepewność wyznaczenia $u_c(\sigma)$			

13. Po obliczeniu niepewności $u_c(\sigma)$ wyniki pomiarów zapisać w postaci:

$$(\sigma \pm u_c(\sigma)) \text{ (N/m)}.$$

Uwaga: Wykaż, że po podstawieniu do wzoru (8.6) $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ oraz średniej masy cząsteczki m w gramach (g), a promienia kapilary R w milimetrach (mm), otrzyma się wymiar napięcia powierzchniowego w N/m.

Rachunek niepewności

Błędy przypadkowe związane są z pomiarem średniej masy kropli m , promienia rurki R oraz współczynnika K , który jest wprawdzie wyznaczany z tablic, ale na podstawie mierzonych wielkości V i R . Oprócz tego należy się liczyć z błędami systematycznymi związanymi z parowaniem cieczy, niejednakową szybkością formowania się kropeł oraz zmianami temperatury. Krople, które początkowo na skutek większego ciśnienia hydrostatycznego tworzą się szybciej, są mniejsze niż te, które potem powstają wolniej. Średni ciężar kropeł w jednakowych warunkach powinien być taki sam. Zmiany temperatury rzędu 10°C powodują zmiany napięcia powierzchniowego rzędu 3–4%. Przy starannym wykonaniu ćwiczenia (stałość temperatury, przykrywanie naczynka wagowego, aby zapobiec parowaniu cieczy), błędy systematyczne są niewielkie.

Rachunek niepewności ograniczymy do niepewności pomiaru średniej masy kropli m oraz promienia rurki R . Nie będziemy uwzględniać niepewności wyznaczenia współczynnika K , traktując tę wielkość jako stałą. Współczynnik K dla szerokiego przedziału wartości V/R^3 zmienia się nieznacznie i niepewność jego wyznaczenia ma niewielki udział w złożonej niepewności standardowej $u_c(\sigma)$.

Różniczkując wzór na napięcie powierzchniowe względem m i R oraz stosując prawo przenoszenia niepewności, otrzymamy:

$$u_c(\sigma) = \frac{gK}{R} \sqrt{\left(\frac{m}{R}\right)^2 (u_B(R))^2 + (u(m))^2},$$

$$u(m) = \frac{1}{n} \sqrt{(u_B(m_c))^2 + (u_B(m_0))^2},$$

$$u_B(m_c) = u_B(m_0) = \frac{\Delta m_c}{\sqrt{3}} = \frac{\Delta m_0}{\sqrt{3}},$$

gdzie:

$\Delta m_0 = \Delta m_c$ – dokładność wagi.

$$u_B(R) = \frac{\Delta R}{\sqrt{3}},$$

gdzie:

ΔR – dokładność przyrządu pomiarowego,

n – liczba kropeł.

Niepewność względna procentowa wyniesie:

$$\frac{u_c(\sigma)}{\sigma} \cdot 100\%.$$

Niepewność rozszerzona:

$$U(\sigma) = k \cdot u_c(\sigma),$$

gdzie współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

Pytania kontrolne

1. Omów siły działające na cząsteczki wewnątrz i na powierzchni cieczy.
2. Podaj definicję napięcia powierzchniowego i jego jednostkę.
3. Wyprowadzić wzór na napięcie powierzchniowe dla metody kroplowej (stalagmometrycznej).

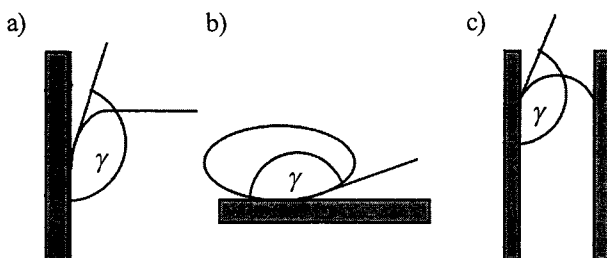
8.3. Metoda rurek kapilarnych

Podczas zetknięcia cieczy z ciałem stałym należy uwzględnić zarówno siły wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami cieczy (siły spójności), jak i siły wywierane między cząsteczkami cieczy i ciała stałego (siły przylegania). Możliwe są dwa przypadki:

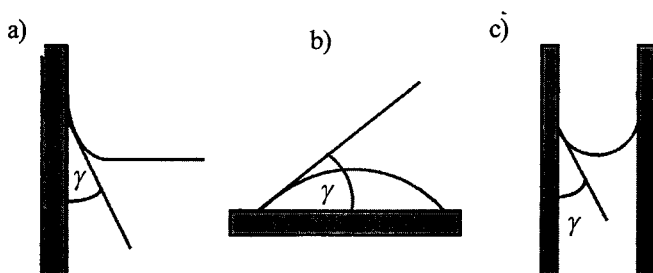
1. Siły spójności są większe niż siły przylegania.
2. Siły spójności są mniejsze niż siły przylegania.

W pierwszym przypadku ciało stałe nie ulega zwilżaniu przez ciecz (np. rtęć nie zwilża szkła). Powierzchnia cieczy niezwilżającej przy pionowej ścianie ułoży się w sposób pokazany na rys. 8.5a, natomiast kropla niezwilżającej cieczy na poziomej powierzchni przybierze kształt spłaszczonej kuli (rys. 8.5b). W kapilarze powierzchnia takiej cieczy przybierze kształt pokazany na rys. 8.5c, zwany meniskiem wypukłym. Kąt γ utworzony przez styczną do powierzchni cieczy i do powierzchni ciała stałego nosi nazwę kąta zetknięcia. Dla cieczy niezwilżającej kąt γ jest rozwarty $\gamma > \pi/2$. Niezwilżanie jest zupełne, jeśli $\gamma = \pi$.

W drugim przypadku (zwilżanie ciała stałego przez ciecz) kąt zetknięcia jest kątem ostrym, czyli $\gamma < \pi/2$. Zwilżanie jest zupełne, gdy $\gamma = 0$. Rysunki 8.6a, 8.6b i 8.6c przedstawiają kształt powierzchni cieczy zwilżającej przy pionowej ścianie, kroplę cieczy na powierzchni poziomej oraz menisk w rurce kapilarnej. W rurce kapilarnej ciecz zwilżająca podnosi się do góry znacznie ponad poziom cieczy, do której wstawiona jest rurka kapilarna.



Rys. 8.5. Kąt zetknięcia cieczy niezwilżającej



Rys. 8.6. Kąt zetknięcia cieczy zwilżającej

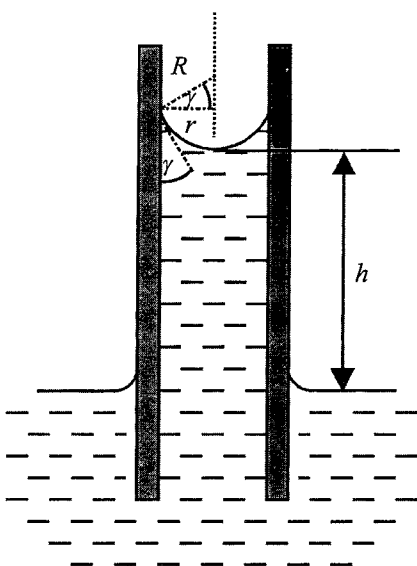
Zjawisko włoskowatości odgrywa istotną rolę w przyrodzie i życiu codziennym. Ono to powoduje wznoszenie się soków w roślinach, wsiąkanie atramentu w bibułę, jak również wznoszenie się wody z niższej położonego poziomu pod powierzchnię gleby.

Włoskowatość bywa również zjawiskiem niepożądanym. Powoduje np. zawilgocenie domów (dlatego mury budynków stawia się nie bezpośrednio na fundamentach, lecz na warstwie smoły lub papy).

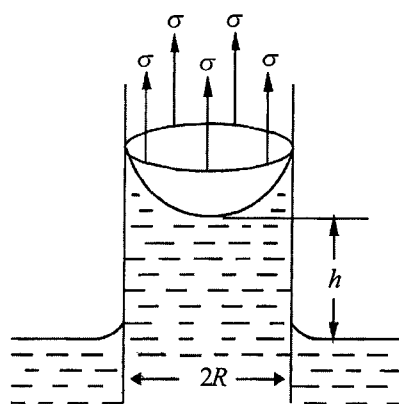
Ta sama ciecz może zwilżać pewne ciała, a innych nie. Na przykład woda ma zdolność zwilżania czystej powierzchni szkła, a nie zwilża parafiny. Rtęć nie zwilża szkła, a zwilża czystą powierzchnię żelaza itd.

Rozważmy dokładniej następującą sytuację. Wąską rurkę o przekroju kołowym i średnicy mniejszej od 2 mm (tzn. rurkę włoskowatą albo kapilarną) zanurzamy w naczyniu o dużej średnicy wypełnionym cieczą zwilżającą materiał rurki. Menisk cieczy znajdującej się w kapilarze jest wówczas wklęsły (rys. 8.7) i stanowi w przybliżeniu część powierzchni kulistej o promieniu R (na ogół większym niż promień kapilary), stykającej się ze ściankami rurki pod kątem γ . Siły napięcia powierzchniowego σ , działające stycznie do zakrzywionej powierzchni (rys. 8.8), są powodem powstania dodatkowego ciśnienia Δp , skierowanego pionowo do góry, pod którego wpływem ciecz jest wciągana do kapilary. Można wykazać, że ciśnienie to dane jest wzorem:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} \quad (8.7)$$



Rys. 8.7. Ciecz zwilżająca w kapilarze



Rys. 8.8. Działanie sił napięcia powierzchniowego

Ciśnieniu temu przeciwstawia się ciśnienie hydrostatyczne słupa h wciąganej cieczy, czyli:

$$\Delta p = h\rho g \quad (8.8)$$

gdzie:

ρ – gęstość cieczy,

g – przyspieszenie ziemskie.

Ciecz wznosi się do wysokości, na której oba te ciśnienia są sobie równe. Porównując równania (8.7) i (8.8), otrzymujemy:

$$\frac{2\sigma}{R} = h\rho g \quad (8.9)$$

Z równania (8.9) możemy wyrugować promień R (którego nie można zmierzyć), zastępując go promieniem wewnętrznym kapilary r . Z zależności trygonometrycznej wynika, że $R = r/\cos \gamma$, czyli:

$$\frac{2\sigma}{r} \cos \gamma = h\rho g \quad (8.10)$$

W przypadku zetknięcia ze szkłem większości cieczy mamy do czynienia ze zwilżaniem bliskim doskonałemu, możemy zatem przyjąć $\gamma = 0$. Uwzględniając ten przypadek, z równania (8.10) otrzymujemy:

$$\sigma = \frac{h\rho g r}{2} \quad (8.11)$$

Powyższy wzór można wyprowadzić inaczej, bez odwoływania się do ciśnienia dodatkowego Δp . Jeżeli wewnętrzny promień kapilary jest r , to jej wewnętrzny obwód wynosi $2\pi r$, a siła napięcia powierzchniowego:

$$F = 2\pi r \sigma.$$

Ciecz podnosi się na taką wysokość h , na której ciężar słupa cieczy G zrównoważy siłę napięcia powierzchniowego. Ciężar słupa cieczy o wysokości h jest równy:

$$G = V\rho g = \pi r^2 h \rho g.$$

Zatem warunek równowagi to:

$$2\pi r \sigma = \pi r^2 h \rho g.$$

Po przekształceniu powyższej równości:

$$\sigma = \frac{r h \rho g}{2},$$

czyli otrzymujemy wzór identyczny ze wzorem (8.11).

Aby wyznaczyć napięcie powierzchniowe metodą rurek kapilarnych, trzeba jedynie zmierzyć promień wewnętrzny kapilary r , wysokość wzniesienia cieczy h oraz gęstość cieczy ρ .

Wykonanie ćwiczenia

1. Czystą rurkę włoskową przymocowaną do szklanej skali wstawić w pozycji pionowej do badanej cieczy i odczytać wysokość h słupka cieczy ponad poziom w naczyniu. Pomiar wysokości wzniesienia cieczy powtórzyć trzykrotnie dla tej samej rurki włoskowej, zmieniając głębokość zanurzenia.
2. Za pomocą lupy mikrometrycznej zmierzyć średnicę wewnętrzną rurki: $d = 2r$.
3. Zmierzyć temperaturę cieczy.
4. Obliczyć wartość napięcia powierzchniowego σ cieczy ze wzoru:

$$\sigma = \frac{r h \rho g}{2},$$

gdzie:

- h – wysokość wzniesienia cieczy,
- r – promień wewnętrzny rurki,
- ρ – gęstość cieczy w temperaturze pomiaru,
- g – przyspieszenie ziemskie.

5. Wyniki pomiarów i obliczeń zapisać w tabelce:

Nazwa cieczy	Promień rurki r	Wysokość wniesienia h	Napięcie powierzchniowe σ	Niepewność $u_c(\sigma)$	Niepewność względna procentowa $\frac{u_c(\sigma)}{\sigma} \cdot 100\%$

Rachunek niepewności

Znaczny wpływ na dokładność wyznaczenia wartości napięcia powierzchniowego mają obce ciecze i rozpuszczone ciała stałe. Warunkiem koniecznym uzyskania poprawnych wyników jest czystość rurki kapilarnej oraz naczynia z cieczą. Wielkości σ (odczytane z tablic) i g (przyspieszenie ziemskie) uważamy za bezbłędne. Przyjmujemy zatem, że niepewność wyznaczenia σ wynika z niepewności pomiaru $u_B(h)$, pojawiającej się przy odczycie wysokości wzniesienia cieczy h , oraz niepewności pomiaru promienia rurki $u_B(r)$. Za niepewności $u_B(h)$ i $u_B(r)$ przyjmujemy dokładność przyrządów użytych do wyznaczenia h i r . Niepewność $u_c(\sigma)$ pomiaru napięcia powierzchniowego σ obliczymy ze wzoru:

$$u_c(\sigma) = \frac{\rho \cdot g}{2} \sqrt{r^2 (u_B(h))^2 + h^2 (u_B(r))^2}$$

$$u_B(r) = \frac{\Delta r}{\sqrt{3}}, \quad \text{gdzie: } \Delta r - \text{dokładność lupy mikrometrycznej,}$$

$$u_B(h) = \frac{\Delta h}{\sqrt{3}}, \quad \text{gdzie: } \Delta h - \text{dokładność przyrządu.}$$

Niepewność rozszerzona:

$$U(\sigma) = k \cdot u_c(\sigma),$$

gdzie współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

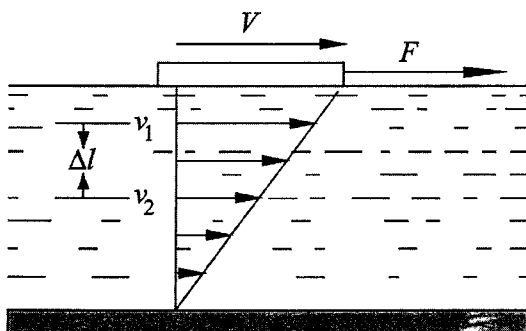
Pytania kontrolne

1. Jakie siły działają w cieczech?
2. Podaj definicję napięcia powierzchniowego i jego jednostkę.
3. Wyprowadź wzór na napięcie powierzchniowe wyznaczone metodą rurek włoskowatych.
4. Kiedy napięcie powierzchniowe cieczy jest zjawiskiem korzystnym, a kiedy niekorzystnym? Podaj przykłady.

9. Pomiar współczynnika lepkości

9.1. Wprowadzenie

W płynach rzeczywistych (cieczach i gazach) oddziaływanie międzycząsteczkowe sprawia, że przesuwaniu się jednych warstw względem drugich towarzyszą siły tarcia, zwane siłami *tarcia wewnętrznego* lub *lepkości*. Warstwy poruszające się wolniej hamują ruch warstw poruszających się szybciej, a te z kolei przyspieszają ruch warstw poruszających się wolniej.



Rys. 9.1. Ciecz płynąca po stałym podłożu

Ruch warstewek przedstawia schematycznie rys. 9.1. Jeżeli do płynącej na warstwie cieczy płytki przyłożymy siłę F , to poruszająca się płytka pociągnie za sobą najbliższą warstwę przylegającą, ta z kolei – sąsiadującą z nią warstwę cieczy itd. Prędkość warstewek maleje z odległością od płytki, a warstwa, która bezpośrednio przylega do podłoża, nie porusza się wcale. Przyłożonej sile przeciwstawia się siła oporu lepkości. Gdy płytka porusza się ruchem jednostajnym, wówczas wartość przyłożonej siły jest równa sile oporu lepkości.

Rozważmy następującą sytuację. Niech dwie warstwy cieczy, oddalone od siebie o Δl , płyną z prędkościami v_1 i v_2 (rys. 9.1). Przyjmijmy, że $\Delta v = v_1 - v_2$. Jaka jest siła F tarcia wewnętrznego (lepkości)? Doświadczenie wskazuje, że jest ona wprost proporcjonalna do powierzchni S przesuwanych względem siebie

bie warstw oraz do występującego między nimi gradientu (spadku) prędkości $\Delta v / \Delta l$. Wyraża to następujący wzór:

$$F = \eta S \frac{\Delta v}{\Delta l} \quad (9.1)$$

Jest to tzw. zasadnicze równanie lepkości. Wielkość η (eta), będąca współczynnikiem proporcjonalności, zależy od rodzaju cieczy i nosi nazwę *współczynnika lepkości cieczy*. Jego wymiar można wyznaczyć bezpośrednio z równania (9.1):

$$[\eta] = \left[\frac{F}{S \frac{\Delta v}{\Delta l}} \right] = \frac{\text{N}}{\text{m}^2 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot \frac{1}{\text{m}}} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \text{s} = \text{Pa} \cdot \text{s}.$$

Jednostką współczynnika lepkości w układzie SI jest *paskalosekunda*⁴ ($\text{Pa} \cdot \text{s}$), bowiem $\text{N}/\text{m}^2 = \text{Pa}$, czyli $(\text{N}/\text{m}^2) \cdot \text{s} = \text{Pa} \cdot \text{s}$.

Tak zdefiniowany współczynnik lepkości nosi nazwę *dynamicznego współczynnika lepkości*. Liczbowo równy jest sile oporu lepkości, jeśli bierzemy pod uwagę warstwy cieczy o powierzchni $S = 1 \text{ m}^2$, a gradient prędkości $\Delta v / \Delta l = 1 \text{ (m/s)/m}$.

Współczynnik lepkości zależy od rodzaju cieczy oraz, bardzo silnie, od jej temperatury:

$$\eta = A e^{\frac{B}{T}} \quad (9.2)$$

gdzie:

A i B – stałe charakteryzujące daną ciecz,

T – temperatura w kelwinach (K).

Jak z powyższego wzoru wynika, η maleje ze wzrostem temperatury cieczy – jest to skutek zmniejszania się sił międzycząsteczkowych wraz ze wzrostem temperatury.

Mówiąc o lepkości, mieliśmy dotąd na uwadze ciecze, chociaż lepkość posiadają również gazy, ogólnie – płyny. Wzrost temperatury gazów, a tym samym zwiększenie ich bezładnego ruchu cieplnego sprawia, że ich lepkość rośnie (przeciwnie niż w przypadku cieczy). Lepkość gazów jest około cztery rzędy wielkości mniejsza od lepkości cieczy w tej samej temperaturze. Przybliżone wartości lepkości dynamicznej wybranych cieczy przedstawia tabela 9.1.

⁴ Niekiedy używana jest jeszcze jednostka lepkości z układu cgs, zwana puazem (od nazwiska fizyka francuskiego Poiseuille'a, czyt. Puazeja); $1 \text{ P (puaz)} = 1 \text{ dyna} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$, $1 \text{ P} = 0,1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

Tab. 9.1. Przybliżone wartości lepkości dynamicznej ($t = 20^\circ\text{C}$)

Płyn	η (Pa · s)	Płyn	η (Pa · s)
woda	0,001	olej silnikowy	0,3 do 3
alkohol etylowy	0,0012	gliceryna	0,85
rtęć	0,0016	powietrze	0,000018

Każda ciecz jest lepka, z wyjątkiem ciekłego helu w bardzo niskiej temperaturze. W temperaturze 2,19 K (około -271°C) hel przechodzi w stan nadpłynności, polegający na całkowitym zaniku lepkości. Hel w stanie nadpłynnym, zwany „helem II”, może przenikać w najwęższe szczeliny i przepływać przez najcieńsze kapilary. Nadpłynność helu odkrył Piotr Kapica w 1938 r. (nagroda Nobla z fizyki w 1978 r.).

Oprócz współczynnika lepkości dynamicznej η określa się również *współczynnik lepkości kinematycznej* ν (zwany także lepkością właściwą). Współczynnik ten charakteryzuje stopień laminarności przepływu i jest zdefiniowany wzorem:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (9.3)$$

gdzie:

ρ – gęstość cieczy.

Jednostką współczynnika lepkości kinematycznej w układzie SI jest m^2/s , bowiem:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad \left(\frac{\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \text{s}}{\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right)$$

9.2. Metoda kulkowa Stokesa

Rozpatrzmy ruch ciała kulistego o promieniu r w środowisku lepkim (w cieczy lub gazie). Siłę oporu środowiska F , występującą podczas ruchu ciała kulistego, podaje prawo Stokesa:

$$F = 6\pi\eta r v \quad (9.4)$$

gdzie:

η – współczynnik lepkości dynamicznej,

r – promień opadającego ciała,

v – prędkość opadania.

Wzór (9.4) jest słuszny dla niezbyt dużych prędkości, przy których nie powstają jeszcze wiry, czyli dla ruchu laminarnego. Jeżeli ciało spada swobodnie w lepkim płynie pod wpływem stałej siły ciężkości zmniejszonej o siłę wyporu (Archimedes), to tylko w początkowej fazie jest to ruch przyspieszony; po pewnym czasie wypadkowa sił równa jest zeru i ciało dalej spada ruchem jednostajnym. Tak spadają np. krople deszczu, cząstki kurzu. Ustalmy te siły i wyznaczmy prędkość ruchu jednostajnego. Przyjmijmy oznaczenia jak na rys. 9.2:

- siła ciężkości $F_1 = m \cdot g$,
- siła oporu środowiska $F_2 = 6\pi\eta r v$,
- siła wyporu archimedesowskiego $F_3 = V \rho g$.

Kulka zacznie się poruszać ruchem jednostajnym, gdy:

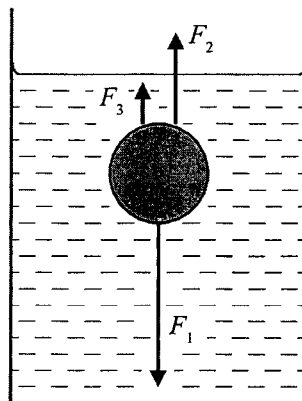
$$F_1 = F_2 + F_3,$$

czyli:

$$mg = 6\pi\eta r v + V\rho g \quad (9.5)$$

Wyznaczając η , otrzymamy:

$$\eta = \frac{(m - V\rho) g}{6\pi r v} \quad (9.6)$$



Rys. 9.2. Kulka opadająca w cieczy

gdzie ρ – gęstość cieczy.

Powyższy wzór jest słuszny, gdy kulka porusza się w ośrodku o nieograniczonej szerokości. W warunkach laboratoryjnych, gdy kulka spada w cylindrze o promieniu R , należy wprowadzić poprawkę na „wpływ ścian”. Według Landenburgera poprawka ta wynosi:

$$v_0 = v \left(1 + 2,4 \frac{r}{R} \right),$$

gdzie:

- v_0 – prędkość spadającej kulki w ośrodku o nieskończonych rozmiarach,
- v – prędkość mierzona,
- r – promień kulki,
- R – promień cylindra.

Po podstawieniu do wzoru (9.6) skorygowanej wartości v otrzymamy:

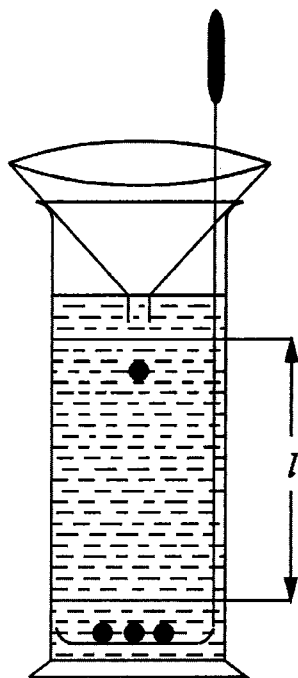
$$\eta = \frac{(m - V\rho) g}{6\pi r v} \cdot \frac{1}{\left(1 + 2,4 \frac{r}{R} \right)} \quad (9.7)$$

Podstawiając ponadto $v = l/t$ (l jest drogą przebytą ruchem jednostajnym w czasie t), otrzymamy:

$$\eta = \frac{(m - V\rho)g}{6\pi r} \cdot \frac{t}{l} \cdot \frac{1}{\left(1 + 2,4 \frac{r}{R}\right)} \quad (9.8)$$

Wzór (9.8) zawiera wielkości dostępne do pomiaru, więc można go wykorzystać do wyznaczenia współczynnika lepkości.

Pomiar współczynnika lepkości metodą Stokesa wykonuje się w szklanym cylindrze o wysokości około 50 cm i promieniu nie mniejszym niż 5 cm (rys. 9.3). Cylinder napełniamy badaną cieczą. Wpuszczane do cylindra kulki powinny spadać wzdłuż osi cylindra (pomaga w tym widoczny na rys. 9.3 lejek). Omawiana metoda jest skuteczna w przypadku cieczy o dużym współczynniku lepkości. Do pomiaru należy użyć przynajmniej dziesięciu kulek wykonanych z tego samego materiału. Kulki ważymy na wadze analitycznej i mierzymy ich średnice za pomocą śruby mikrometrycznej. Mierzmy czas spadania każdej kulki na drodze l , między dwoma kreskami naciętymi na cylindrze. Początek drogi l powinien znajdować się w odległości kilku centymetrów od powierzchni cieczy, gdyż początkowo ruch kulki nie jest jednostajny. Przy pomiarze lepkości cieczy nieprzezroczystej wiskozymetr należy oświetlić silnym światłem od przodu (kulka jest wówczas widoczna w świetle odbitym).



Rys. 9.3. Wiskozymetr Stokesa

Wykonanie ćwiczenia

1. Zmierzyć średnicę $d = 2r$ poszczególnych kulek wybranych do pomiaru lepkości. Obliczyć średni promień kulki:

$$r = \frac{r_1 + r_2 + \dots + r_n}{n}$$

2. Obliczyć średnią objętość cieczy wypartą przez jedną kulkę:

$$V = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3.$$

3. Zważyć wszystkie kulki, które będą używane do pomiaru, i obliczyć średnią masę jednej kulki m :

$$m = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_n}{n}$$

4. Zmierzyć średnicę wewnętrzną wiskozymetru i wyznaczyć stąd promień R .
5. Wyznaczyć, za pomocą miarki milimetrowej, odległość l między kreskami zaznaczonymi na wiskozymetrze.
6. Wyznaczyć sekundomierzem czasy t_i przebycia przez poszczególne kulki określonej drogi l w badanej cieczy. Obliczyć średni czas \bar{t} spadania jednej kulki oraz niepewność $u_A(t)$. Wyniki pomiarów i obliczeń zestawzić w tabelce:

Lp.	t_i (s)	\bar{t} (s)	$t_i - \bar{t}$ (s)	$(t_i - \bar{t})^2$ (s ²)	$u_A(t)$ (s)
1					
2					
...					
n					
				$\sum (t_i - \bar{t})^2$	

Niepewność $u_A(t)$ obliczamy ze wzoru:

$$u_A(t) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (t_i - \bar{t})^2}{n(n-1)}}$$

gdzie:

n – liczba kulek.

7. Wyznaczyć areometrem gęstość cieczy ρ .
8. Wyniki pomiarów i obliczeń zestawzić w tabelce:

r (m)	V (m ³)	m (kg)	R (m)	l (m)	t (s)	ρ (kg/m ³)

9. Ze wzoru (9.8) obliczyć współczynnik lepkości η .
10. Po obliczeniu niepewności wynik zapisać w postaci:

$$\eta = \dots$$

$$u_c(\eta) = \dots$$

Rachunek niepewności

Aby obliczyć złożoną niepewność standardową $u_c(\eta)$, we wzorze (9.8) $m - V\rho$ zastąpimy przez x , czyli $x = m - V\rho$. Skoro $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, to $x = m - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$.

Najpierw obliczymy niepewność $u(x)$ ze wzoru:

$$u(x) = \sqrt{(u_B(m))^2 + (4\pi r^2 \rho)^2 (u_B(r))^2 + \left(\frac{4}{3} \cdot \pi r^3\right)^2 (u_B(\rho))^2}$$

$$u_B(m) = \frac{\Delta m}{\sqrt{3}},$$

$$u_B(r) = \frac{\Delta r}{\sqrt{3}}, \quad \text{gdzie: } \Delta m, \Delta r - \text{dokładność przyrządu,}$$

$$u_B(\rho) = \frac{\Delta \rho}{\sqrt{3}}, \quad \text{gdzie: } \Delta \rho - \text{dokładność areometru.}$$

Złożoną niepewność standardową $u_c(\eta)$ pomiaru współczynnika lepkości obliczymy ze wzoru:

$$u_c(\eta) = \eta \sqrt{\left(\frac{u(x)}{m - V\rho}\right)^2 + \left(\frac{u_A(t)}{t}\right)^2 + \left(\frac{u_B(r)}{r}\right)^2 + \left(\frac{u_B(l)}{l}\right)^2}$$

$$u_B(l) = \frac{\Delta l}{\sqrt{3}}, \quad \text{gdzie: } \Delta l - \text{dokładność przymiaru,}$$

$$u_B(t) = \frac{\Delta t}{\sqrt{3}}, \quad \text{gdzie: } \Delta t - \text{dokładność stopera.}$$

Niepewność rozszerzona:

$$U(\eta) = k \cdot u_c(\eta),$$

gdzie współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

9.3. Metoda kropelkowa Stokesa

Metoda ta jest podobna do omówionej już metody kulkowej. Różnica polega jedynie na tym, że zamiast kulek wykonanych z ciała stałego używa się kropeł wody. Krople wody wypływają z biurety (można wykorzystać stalagmometr) i wpadają do podstawionego cylindra napelnionego badaną cieczą. Jej gęstość musi być mniejsza od gęstości wody (tylko wtedy krople wody opadają na dno cylindra). Podobnie jak w metodzie kulkowej, mierzymy czas przebycia przez krople wody ustalonej odległości między dwoma kreskami narysowanymi lub naciętymi na cylindrze. Aby wyznaczyć współczynnik lepkości, należy dokładnie ustalić promień jednej kropli. Liczymy zatem krople, które wpadły do cieczy w cylindrze, oraz określamy objętość V wszystkich n kropeł, wskazaną przez zmianę poziomu wody w biurecie. Ustalamy objętość V_1 jednej kropli oraz obliczamy jej promień. Wyznaczając współczynnik lepkości tą metodą, również korzystamy ze wzoru (9.8), który po podstawieniu $m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_w$ (ρ_w – gęstość wody) oraz

$V = \frac{4}{3}\pi r^3$ przekształcamy do postaci korzystniejszej dla tego ćwiczenia:

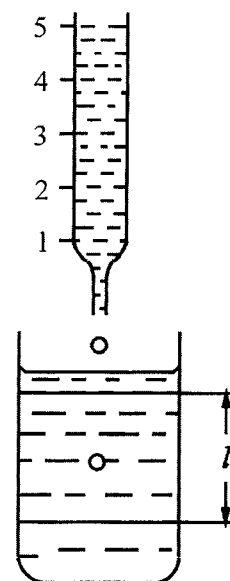
$$\eta = \frac{2r^2(\rho_w - \rho)g}{9} \cdot \frac{t}{l} \cdot \frac{1}{\left(1 + 2,4 \frac{r}{R}\right)} \quad (9.9)$$

gdzie:

- r – promień kropli wody,
- ρ_w – gęstość wody,
- ρ – gęstość badanej cieczy,
- g – przyspieszenie ziemskie,
- l – odległość między kreskami na cylindrze,
- t – czas opadania kropli wody między kreskami,
- R – promień cylindra.

Wykonanie ćwiczenia

1. Ustalić szybkość wypływu wody z biurety (kilka kropeł na sekundę).
2. Wyznaczyć czasy t_i przebycia przez kolejne krople wody określonej drogi l w badanej cieczy. Obliczyć średni czas t spadania kropli. Wyniki zestawzić w tabelce:



Rys. 9.4. Zestaw do pomiaru współczynnika lepkości metodą kropelkową

Lp.	t_i (s)	\bar{t} (s)	$t_i - \bar{t}$ (s)	$(t_i - \bar{t})^2$ (s ²)	$u_A(t)$ (s)
1					
2					
...					
n					
				$\sum(t_i - \bar{t})^2$	

Niepewność pomiaru czasu $u_A(t)$ obliczyć ze wzoru:

$$u_A(t) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (t_i - \bar{t})^2}{n(n-1)}},$$

gdzie:

n – liczba kropeł.

3. Obliczyć objętość V_1 jednej kropli:

$$V_1 = V/n \text{ (cm}^3\text{)}.$$

4. Obliczyć przeciętny promień jednej kropli:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V_1}{4\pi}}.$$

5. Odczytać z tablic gęstość ρ_w wody w danej temperaturze t .

6. Wyznaczyć areometrem gęstość badanej cieczy ρ .

7. Wyznaczyć, za pomocą miarki milimetrowej, odległość l między kreskami zaznaczonymi na wiskozymetrze.

8. Zmierzyć średnicę wewnętrzną cylindra i wyznaczyć jej promień ($R = \dots$).

9. Wyniki pomiarów i obliczeń zestawić w tabelce:

r (m)	ρ_w (kg/m ³)	ρ (kg/m ³)	t (s)	l (m)	R (m)

10. Ze wzoru (9.9) obliczyć współczynnik lepkości cieczy η .

11. Po obliczeniu niepewności wynik zapisać w postaci:

$$\eta = \dots$$

$$u_c(\eta) = \dots$$

Rachunek niepewności

Niepewności $u_B(\rho)$ i $u_B(l)$ oceniamy, opierając się na dokładności przyrządów pomiarowych. Za niepewność $u_A(t)$ przyjmujemy niepewność obliczoną w punkcie 2 ćwiczenia.

Niepewność $u_B(r)$ wyznaczamy, wiedząc, że:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V_1}{4\pi}},$$

gdzie:

$$V_1 = \frac{V}{n},$$

skąd:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi n}}.$$

Niepewność standardową $u(r)$ obliczamy, stosując prawo propagacji niepewności:

$$u(r) = \sqrt{\left(\frac{1}{36 \cdot V^2 \pi \cdot n}\right)^{\frac{2}{3}} (u_B(V))^2}$$

$$u_B(V) = \frac{\Delta V}{\sqrt{3}}, \quad \text{gdzie: } \Delta V - \text{dokładność biurety.}$$

Złożoną niepewność standardową $u_c(\eta)$ pomiaru współczynnika lepkości η obliczamy z następującego wzoru:

$$u_c(\eta) = \eta \sqrt{\left(\frac{u_B(\rho)}{\rho_w - \rho}\right)^2 + \left(\frac{u_B(l)}{l}\right)^2 + \left(\frac{u_A(t)}{t}\right)^2 + \left(2\frac{u(r)}{r}\right)^2}$$

$$u_B(\rho) = \frac{\Delta \rho}{\sqrt{3}}, \quad \text{gdzie: } \Delta \rho - \text{dokładność areometru,}$$

$$u_B(l) = \frac{\Delta l}{\sqrt{3}}, \quad \text{gdzie: } \Delta l - \text{dokładność przymiaru.}$$

W powyższym wzorze nie uwzględnia się niepewności $u(\rho_w)$. Odczytana z tablic gęstość wody ρ_w wyznaczona jest z tak dużą dokładnością, że w porównaniu z dokładnością pomiarów w pracowni studenckiej może być traktowana jako bezbłędna.

Niepewność rozszerzona:

$$U(\eta) = k \cdot u_c(\eta),$$

gdzie współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

Obliczone niepewności zapisujemy w tabelce:

$u_B(\rho)$	$u_B(l)$	$u_A(t)$	$u_c(\eta)$

Pytania kontrolne

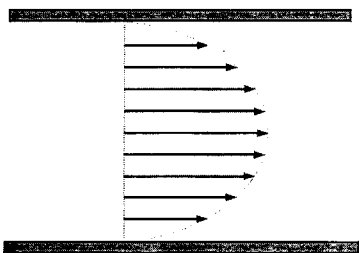
1. Co to jest lepkość?
2. Co to jest współczynnik lepkości dynamicznej? Podaj jego jednostkę.
3. Co to jest współczynnik lepkości kinematycznej? Podaj jego jednostkę.
4. Omów opadanie ciała kulistego w środowisku lepkim. Podaj prawo Stokesa i warunek na ruch jednostajny ciała.
5. Omów metodę kulkową wyznaczania współczynnika lepkości cieczy (na podstawie prawa Stokesa).

9.4. Metoda przepływu (Poiseuille'a)

Lepkość cieczy sprawia, że podczas jej przepływu rurociągami występuje pewna strata energii, która w wyniku tarcia zamienia się w ciepło. Rozpatrzmy przepływ cieczy o współczynniku lepkości η przez rurkę o niewielkiej średnicy

(rurkę włoskowatą). Przepływającą ciecz można podzielić na warstwy równoległe, poruszające się z różnymi prędkościami. Cząstki cieczy poruszają się najszybciej wzdłuż osi rurki, natomiast w miarę zbliżania się ku ściance ich prędkość stopniowo maleje, aż na samej ściance staje się równa zero (rys. 9.5). Różne prędkości poszczególnych warstw dowodzą, że między warstwami występuje poślizg, a tym samym istnieje opór poślizgu, czyli opór lepkości. Do pokonania tego oporu potrzebna jest różnica ciśnień między początkiem rurki i jej końcem.

Oznaczmy ciśnienie na początku rurki przez p_1 , a na końcu rurki przez p_2 . Niech długość rurki wynosi l , a jej promień wewnętrzny – r . Nasuwają się dwa pytania: 1. Jaka objętość V cieczy wypłynie przez taką rurkę w czasie t ? 2. Jaka jest średnia prędkość cieczy?



Rys. 9.5. Przepływ cieczy przez rurkę włoskowatą

Wzór na objętość cieczy wypływającej z rurki został wyprowadzony na podstawie zasadniczego równania lepkości (9.1) oraz znanego w tym przypadku parabolicznego rozkładu prędkości przepływu cieczy w rurce. Wzór ten ma postać:

$$V = \frac{\pi r^4 (p_1 - p_2) t}{8\eta l} \quad (9.10)$$

Powyższy wzór wyraża *prawo Poiseuille'a*. Należy podkreślić, że prawo to jest słuszne dla rurek cienkich (kapilarnych) i dla przepływu laminarnego (warstwowego).

Dzieląc obie strony równania (9.10) przez t , otrzymujemy wzór na *natężenie przepływu cieczy* V/t :

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi r^4 (p_1 - p_2)}{8\eta l} \quad (9.11)$$

Warto zauważyć, że objętość wypływającej w czasie t cieczy jest proporcjonalna do czwartej potęgi promienia (r^4). Przy tej samej różnicy ciśnień dwukrotne zwiększenie promienia spowoduje aż szesnastokrotne zwiększenie objętości przepływającej cieczy w jednostce czasu.

Natężenie przepływu można wyrazić jeszcze inaczej. W jednostce czasu ciecz przebędzie drogę równą liczbowo prędkości średniej \bar{v} . Mamy więc prawo uważać, że wyrażenie V/t jest objętością walca o podstawie πr^2 i wysokości \bar{v} , a zatem natężenie przepływu można również przedstawić w postaci:

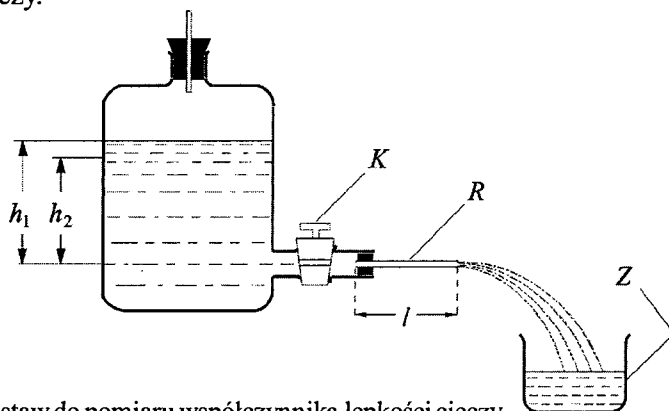
$$\frac{V}{t} = \pi r^2 \bar{v} \quad (9.12)$$

Porównując równania (9.11) i (9.12), otrzymamy:

$$\bar{v} = \frac{r^2 (p_1 - p_2)}{8\eta l} \quad (9.13)$$

czyli wzór na średnią prędkość⁵ przepływu cieczy.

Wzór (9.10) pozwala wyznaczyć η , jeśli tylko zmierzy się objętość cieczy przepływającej przez rurkę kapilarną pod wpływem znanej różnicy ciśnień $\Delta p = p_1 - p_2$. Przeprowadzimy w tym celu następujące doświadczenie. Z butli szklanej (rys. 9.6) przez ciekłą rurkę (R) wypływa badana ciecz i wpada do podstawionej zlewki (Z). Mierzmy sekundomierzem czas t wypływu określonej objętości V cieczy.



Rys. 9.6. Zestaw do pomiaru współczynnika lepkości cieczy

Znając nadwyżkę ciśnienia hydrostatycznego $p_1 - p_2 = h\rho g$ oraz długość l i promień r rurki kapilarnej, wyznaczamy współczynnik lepkości cieczy z przekształconego wzoru (9.10):

$$\eta = \frac{\pi r^4 h \rho g t}{8Vl} \quad (9.14)$$

Nadwyżka ciśnienia jest równa ciśnieniu hydrostatycznemu słupa cieczy o wysokości h liczonej względem poziomu środka kapilary R . Podczas wypływu cieczy jej poziom (liczony od środka kapilary) obniża się od wysokości h_1 do wy-

⁵ Wzór określający prędkość przepływu cieczy jako funkcję odległości od osi rurki kapilarnej jest następujący:

$$v = \frac{\Delta p}{4\eta l} (r^2 - z^2),$$

gdzie: l – długość kapilary, r – promień kapilary, z – odległość od osi kapilary; oczywiście: $0 < z < r$.

sokości h_2 ; do obliczeń bierzemy wartość średnią $h = (h_1 + h_2)/2$. Do pomiaru wysokości h_1 i h_2 wykorzystujemy katetometr techniczny, a w przypadku jego braku – linijkę z podziałką milimetrową. Pomiar średnicy (a tym samym promienia) kapilary wykonujemy okularom mikrometrycznym lub za pomocą mikroskopu.

Przeprowadzimy pomiar lepkości wody destylowanej, która uważana jest za ciecz wzorcową o znanym współczynniku lepkości.

Wykonanie ćwiczenia

1. Zmierzyć suwmiarką długość kapilary l i za pomocą okularu mikrometrycznego jej promień r .
2. Butlę napełnić wodą destylowaną i zmierzyć wysokość lustra wody h_1 .
3. Pod wylot rurki podstawić zlewkę, po czym otworzyć kran (K), uruchamiając równocześnie sekundomierz. Czekać, aż w zlewce zbierze się około 100 cm³ wody. Równocześnie zamknąć kran i zatrzymać bieg sekundomierza. Odczytać czas t wypływu wody. Objętość wody V wyznaczyć za pomocą menzurki (lub ważąc pustą zlewkę, a następnie zlewkę z wodą).
4. Zmierzyć poziom h_2 lustra wody w butli po wypływie. Obliczyć $h = (h_1 + h_2)/2$.
5. Zmierzyć temperaturę wody i z tablic odczytać jej gęstość ρ w danej temperaturze.
6. Wyniki pomiarów i obliczeń zestawzić w tabelce:

Lp.	l (mm)	r (mm)	h (mm)	V (cm ³)	t (s)	ρ (kg/m ³)	η (Pa · s)

7. Ze wzoru (9.14) obliczyć η .

Uwaga: Wykazać, że podstawiając do wzoru (9.14) mierzone wielkości z wymiarami takimi jak w powyższej tabelce oraz wyrażając przyspieszenie ziemskie w m/s², należy otrzymaną wartość liczbową podzielić przez 10⁶, aby otrzymać wymiar lepkości w Pa · s.

8. Po obliczeniu niepewności wynik zapisać w postaci:

$$h = \dots$$

$$u_c(\eta) = \dots$$

Rachunek niepewności

Niepewności $u_B(l)$, $u_B(r)$, $u_B(h)$, $u_B(V)$ i $u_B(t)$ należy ocenić na podstawie dokładności użytych przyrządów pomiarowych (nie oceniamy niepewności $u(\rho)$, gdyż ρ jest odczytane z tablic).

Wymienione niepewności zapisujemy w tabelce:

$u_B(l)$	$u_B(r)$	$u_B(h)$	$u_B(V)$	$u_B(t)$

Złożoną niepewność standardową $u_c(\eta)$ pomiaru współczynnika lepkości η obliczamy z następującego wzoru:

$$u_c(\eta) = \eta \sqrt{\left(\frac{4u_B(r)}{r}\right)^2 + \left(\frac{u_B(h)}{h}\right)^2 + \left(\frac{u_B(t)}{t}\right)^2 + \left(\frac{u_B(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u_B(l)}{l}\right)^2}$$

$$u_B(V) = \frac{\Delta V}{\sqrt{3}}, \quad \text{gdzie } \Delta V - \text{dokładność menzurki,}$$

$$u_B(r) = \frac{\Delta r}{\sqrt{3}}, \quad \text{gdzie } \Delta r - \text{dokładność okularu mikrometrycznego,}$$

$$u_B(l) = \frac{\Delta l}{\sqrt{3}}, \quad \text{gdzie } \Delta l - \text{dokładność przymiaru,}$$

$$u_B(t) = \frac{\Delta t}{\sqrt{3}}, \quad \text{gdzie } \Delta t - \text{dokładność stopera,}$$

$$u_B(h) = \frac{\Delta h}{\sqrt{3}}, \quad \text{gdzie } \Delta h - \text{dokładność przymiaru.}$$

Niepewność rozszerzona:

$$U(\eta) = k \cdot u_c(\eta),$$

gdzie współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

Pytania kontrolne

1. Omów zjawisko tarcia wewnętrznego w płynie, współczynnik lepkości i jego jednostkę.
2. Jaka jest zależność lepkości od temperatury?
3. Podaj prawo Poiseuille'a.

10. Pomiar wilgotności powietrza psychrometrem Assmanna

W naczyniu zamkniętym para nad cieczą osiąga zawsze stan nasycenia, nawet wówczas, gdy prócz niej w naczyniu znajduje się jeszcze inny gaz. Obecność nad cieczą innego jeszcze gazu prócz pary ma jedynie wpływ na szybkość jej parowania.

Powietrze atmosferyczne zawiera zawsze pewną ilość pary wodnej, zazwyczaj mniejszą od tej, która by w tej samej temperaturze je nasyciła. Do określania stanu zawilgocenia posługujemy się pojęciami *wilgotności bezwzględnej* i *wilgotności względnej*.

Wilgotność bezwzględna W_b wyraża stosunek masy m pary wodnej zawartej w pewnej objętości V do tej objętości:

$$W_b = \frac{m}{V} \quad (10.1)$$

Najczęściej podawana jest w g/m^3 .

W określonej temperaturze do określonej przestrzeni powietrza może odparować tylko ściśle określona ilość wody. Ta graniczna ilość pary wodnej znajdującej się w danej przestrzeni wskazuje stan nasycenia (tzw. wilgotność maksymalną). Wilgotność maksymalna W_{\max} to stosunek masy pary nasyconej m_{\max} do objętości V , w której para się znajduje:

$$W_{\max} = \frac{m_{\max}}{V} \quad (10.2)$$

Jeżeli w danej przestrzeni znajduje się mniej pary, mówi się o stanie nienasycenia – wówczas pewna ilość wody może jeszcze do niej odparować. Stopień nasycenia pary wodnej zawartej w powietrzu zależy od temperatury. Im wyższa jest temperatura powietrza, tym nasycenie pary wodnej osiąga się przy większej bezwzględnej wilgotności, czyli większej ilości pary w jednostce objętości.

Na warunki atmosferyczne (np. poczucie komfortu w mieszkaniu) bardziej rzutuje ilość pary wodnej, która mogłaby jeszcze być odparowana do danej objętości, niż ilość pary wodnej, która w tej objętości jest zawarta. Dlatego większe znaczenie praktyczne ma znajomość wilgotności względnej powietrza.

Wilgotność względna W_w to stosunek wilgotności bezwzględnej W_b do wilgotności maksymalnej W_{\max} wyrażanej zwykle w procentach:

$$W_w = \frac{W_b}{W_{\max}} \cdot 100\% \quad (10.3)$$

Korzystając z definicji wilgotności bezwzględnej, wilgotność względną można przedstawić również jako stosunek masy pary wodnej m zawartej w danej objętości do masy m_{\max} , która by nasyciła tę objętość w tej samej temperaturze:

$$W_w = \frac{m}{m_{\max}} \cdot 100\% \quad (10.4)$$

Ciśnienie pary wodnej zawartej w powietrzu jest proporcjonalne do masy tej pary w rozpatrywanej objętości; przy wyznaczaniu wilgotności względnej można więc zamiast stosunku mas wprowadzić stosunek ciśnień⁶. Wtedy wilgotność względną wyraża się wzorem:

$$W_w = \frac{p}{p_{\max}} \cdot 100\% \quad (10.5)$$

gdzie:

p – ciśnienie pary nienasyconej znajdującej się w powietrzu w danej temperaturze,

p_{\max} – ciśnienie pary nasyconej w danej temperaturze.

Jednym ze sposobów wyznaczenia wilgotności względnej jest porównanie wskazań dwóch termometrów: jednego zwykłego, suchego, i drugiego z nałożoną na zbiorniczek z rtęcią zwilżoną w wodzie koszulką bawełnianą.

Przyrządy, które wykorzystują tę metodę pomiaru wilgotności, nazywają się psychrometrami (od greckiego słowa *psychros* – ‘chłodny’). Najczęściej używanym tego typu przyrządem jest psychrometr aspiracyjny Assmanna (od łacińskiego słowa *aspiratio* – ‘oddech’) (rys. 10.1). Zbiorniczki rtęci dwu termometrów umieszczone są w otwartych od dołu nasadkach, stanowiących rozgałęzienie jednego wspólnego przewodu, którym pompka uruchamiana mechanizmem zegarowym lub silniczkiem elektrycznym wciąga powietrze ku górze. Zbiorniczki z rtęcią znajdują się dzięki temu w strumieniu powietrza poruszającego się z prędkością około 2 m/s.

Termometr z wilgotną koszulką wskazuje temperaturę niższą niż termometr suchy, ponieważ woda, parując, pobiera ciepło parowania⁷. Im bardziej suche jest

⁶ Korzystając z równania stanu gazu $pV = nRT$, w którym $n = m/\mu$ (μ – masa cząsteczkowa), możemy zapisać:

$$p = \frac{RT}{\mu} \frac{m}{V}, \text{ skąd: } m = \frac{\mu V}{RT} p \text{ oraz } m_{\max} = \frac{\mu V}{RT} p_{\max}.$$

Podstawiając powyższe wyrażenia do równania (10.4), otrzymamy równanie (10.5).

⁷ Zjawisko to znane jest każdemu – wychodząc z wody po kąpieli ma się uczucie zimna, gdyż parująca z ciała woda pobiera ciepło. Uczucie zimna jest tym większe, im silniejszy jest wiatr, a powietrze bardziej suche.

powietrze (mniejsza wilgotność względna), tym szybsze jest parowanie i tym większa jest różnica wskazań termometrów suchego i wilgotnego. Temperatura wskazywana przez termometr wilgotny obniża się aż do osiągnięcia stanu równowagi, kiedy ilość ciepła pobierana przez parującą wodę jest równa ilości ciepła dostarczanego z otoczenia.

Na podstawie pomiarów ustalono wzór empiryczny pomiędzy ciśnieniem p pary istniejącym w powietrzu w temperaturze pomiaru t_s (termometru suchego) a prężnością p_w nasycającą powietrze w temperaturze t_w (termometru wilgotnego):

$$p = p_w - a(t_s - t_w) \frac{b}{755 \text{ mm Hg}} \quad (10.6)$$

gdzie:

a – współczynnik psychrometryczny,

b – ciśnienie atmosferyczne panujące podczas pomiaru w mm Hg.

Współczynnik a dla psychrometru Assmanna wynosi 0,5 mm Hg/°C. Przy takim współczynniku psychrometrycznym ciśnienie p i p_w muszą być wyrażone w mm Hg. Wyznaczoną z równania (10.6) prężność pary dzielimy następnie przez odczytaną z tablic prężność p_s pary nasyconej w temperaturze termometru suchego (która jest prężnością maksymalną p_{\max} w danej temperaturze). Zgodnie ze wzorem (10.5) obliczamy wilgotność względną powietrza:

$$W_w = \frac{p_w - 0,5(t_s - t_w) \cdot \frac{b}{755 \text{ mm Hg}}}{p_s} \cdot 100\% \quad (10.7)$$

gdzie:

p_w – ciśnienie pary wodnej nasyconej w temperaturze odczytanej na termometrze wilgotnym (odczytane z tablic),

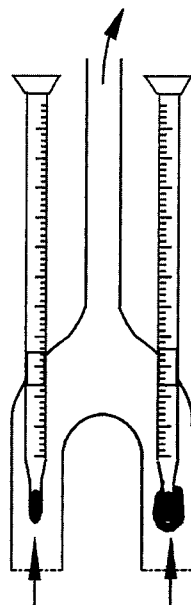
p_s – ciśnienie pary nasyconej w temperaturze wskazywanej przez termometr suchy (z tablic),

t_s – temperatura odczytana na termometrze suchym,

t_w – temperatura odczytana na termometrze wilgotnym,

b – ciśnienie atmosferyczne wyrażone w mm Hg.

W celu szybkiego określenia wilgotności opracowano tablice psychrometryczne, z których dla danych t_s i $\Delta t = t_s - t_w$ można bezpośrednio odczytać wilgotność względną powietrza.



Rys. 10.1. Psychrometr Assmanna

Wykonanie ćwiczenia

1. Umocować wieszak dla psychrometru w miejscu dokonywania pomiaru. Zablokować mechanizm napędowy psychrometru, przesuwając dźwignię hamulca w lewo, i naciągnąć sprężynę mechanizmu, obracając pokrywę głowicy w kierunku zgodnym z ruchem wskazówek zegara.
2. Napełnić probówkę wodą destylowaną i zwilżyć koszulkę znajdującą się na zbiorniczku z rtęcią termometru oznaczonego kolorem niebieskim przez wsunięcie na kilkanaście sekund próbówki z wodą do osłony.
3. Powiesić psychrometr na wieszaku i zwolnić hamulec. Przez około 4 min obserwować wskazania termometru wilgotnego i odczytać jego minimalne wskazanie t_w .
4. Odczytać równocześnie wskazania t_s termometru suchego.
5. Opisany pomiar powtórzyć trzykrotnie, za każdym razem doprowadzając oba termometry do tych samych wskazań początkowych.
6. Z tabeli III (aneks) odczytać wartości p_w i p_{\max} . Odczytać na barometrze ciśnienie atmosferyczne p_{at} (w mmHg) i obliczyć wilgotność względną ze wzoru (10.7).
7. Na podstawie wskazań temperatury t_s termometru suchego oraz termometru wilgotnego t_w odczytać wilgotność względną bezpośrednio z tablicy psychrometrycznej (tab. IV w aneksie).
8. Wyniki pomiarów i obliczeń zestawić w tabelce:

Lp.	t_s (°C)	t_w (°C)	p_w (mmHg)	p_s (mmHg)	$W_w\%$ ze wzoru	$W_w\%$ z tablic
1						
2						
3						

Pytania kontrolne

1. Jak definiujemy wilgotność bezwzględną?
2. Jak definiujemy wilgotność względną?

11. Pomiar oporu elektrycznego (rezystancji)

11.1. Wprowadzenie

Przepływ prądu to uporządkowany ruch nośników prądu, którymi są elektrony oraz jony dodatnie i ujemne. Prąd może płynąć jedynie w substancjach, które zawierają swobodne (niezwiązane z siecią krystaliczną) ładunki – nośniki prądu. W przewodnikach metalicznych nośnikami prądu są elektrony, w półprzewodnikach elektrony i tzw. dodatnie dziury, w cieczech dodatnie i ujemne jony, a w gazach elektrony i dodatnie jony. Podczas przepływu prądu poruszające się swobodnie ładunki doznają ustawicznych zderzeń z atomami lub jonami środowiska. Zderzenia te są przyczyną oporu elektrycznego, czyli rezystancji. Rezystancję R definiujemy jako stosunek napięcia U do natężenia prądu I :

$$R = \frac{U}{I} \quad (11.1)$$

Rezystancja przewodnika metalicznego zależy od rodzaju materiału i jego rozmiarów, co znalazło wyraz w drugim prawie Ohma⁸:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (11.2)$$

gdzie:

l – długość przewodu,

S – pole powierzchni przekroju przewodu,

ρ – opór właściwy (rezystywność) przewodu.

Rezystancja jest również funkcją temperatury:

$$R_t = R_0 [1 + \alpha(t - t_0)] \quad (11.3)$$

gdzie:

R_t – rezystancja w temperaturze t ,

R_0 – rezystancja w temperaturze $t_0 = 20^\circ\text{C}$,

α – współczynnik temperaturowy oporu.

⁸ Pierwsze prawo Ohma stwierdza: napięcie elektryczne U panujące między końcami przewodnika jest proporcjonalne do natężenia I płynącego przezeń prądu: $U = RI$.

Wzrost temperatury powoduje wzrost oporu elektrycznego metali. Jest to wynik większej liczby zderzeń elektronów z drgającą intensywnie w podwyższonej temperaturze siecią krystaliczną. W bardzo niskich temperaturach (kilku kelwinów) niektóre metale (np. rtęć, cyna, ołów, niob) oraz wiele stopów wykazują całkowity zanik rezystancji. Zjawisko to nosi nazwę *nadprzewodnictwa*. Warto tu dodać, że niedawno (piszę w 2008 r.) otrzymano materiały, które wykazują zanik rezystancji w temperaturach około 100 K. Noszą one nazwę nadprzewodników wysokotemperaturowych.

W przypadku przewodników niemetalicznych (półprzewodniki, gazy, elektrolity) rezystancja zwykle maleje ze wzrostem temperatury, co jest wynikiem wzrostu liczby nośników prądu, a ponadto wykazuje zależność od napięcia.

W obwodach prądu zmiennego o wartości natężenia prądu, obok omówionej rezystancji (tzw. oporu rzeczywistego albo omowego), decydują włączone w obwód pojemności i indukcyjności, będące źródłem dodatkowego oporu – pojemnościowego i indukcyjnego. Całkowity opór w obwodzie prądu zmiennego nosi nazwę oporu pozornego albo zawady Z :

$$Z = \sqrt{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right)^2} \quad (11.4)$$

gdzie:

R – opór omowy,

ωL – opór indukcyjny,

$\frac{1}{\omega C}$ – opór pojemnościowy.

Ponieważ rezystancja jest jednym z najważniejszych parametrów charakteryzujących przewodniki, opracowano kilka metod jej pomiaru. Do najpopularniejszych należą metody: bezpośrednia (za pomocą omomierza), techniczna i mostkowa.

W różnych pomiarach elektrycznych mierzy się napięcie elektryczne i natężenie prądu, korzystając w tym celu z woltomierzy i amperomierzy. Należy przypomnieć, że woltomierz włącza się równolegle z odbiornikiem, zaś amperomierz – zawsze (!) szeregowo. Bezpośrednie włączenie amperomierza do źródła prądu spowoduje zniszczenie miernika. W obu przypadkach przed włączeniem prądu należy się upewnić, czy mierzona wielkość nie przekracza zakresu pomiarowego. Najlepiej wstępnie ustawić przyrządy na największy zakres.

Przez mierniki elektryczne włączone do obwodu płynie prąd⁹ (niezbędny do wychylenia wskazówki). Mierniki zakłócają zatem warunki, jakie panowały w obwodzie przed ich włączeniem. Aby zakłócenia te były możliwie małe, woltom-

⁹ Z wyjątkiem woltomierzy elektrostatycznych i elektronicznych.

miernik powinien mieć duży opór wewnętrzny, natomiast opór wewnętrzny amperomierza powinien być jak najmniejszy. Przy dokładnych pomiarach należy uwzględnić opór wewnętrzny mierników elektrycznych.

Opór wewnętrzny woltomierza R_v jest podany na tabliczce znamionowej każdego miernika. Dla mierników typu UNI: $R_v = \text{zakres pomiarowy} \cdot 20 \text{ k}\Omega/\text{V}$. Na przykład dla zakresu 10 V: $R_v = 10 \text{ V} \cdot 20 \text{ k}\Omega/\text{V} = 200 \text{ k}\Omega$.

Opór wewnętrzny amperomierza R_A jest również podany na jego tabliczce znamionowej. Dla mierników typu UNI:

$$R_A = \frac{170 \text{ mV}}{\text{zakres pomiarowy (w mA)}}.$$

O wyborze miernika do pomiaru decydują zakres mierzonej wielkości i wymagana dokładność wyników. Wskazania każdego przyrządu obarczone są niepewnościami, których wielkość określają klasa miernika oraz jego dokładność odczytu $\Delta\delta$ na danych zakresach. Klasą przyrządu kl nazywamy wartość maksymalnej dokładności przyrządu odniesioną do końcowego wychylenia na skali:

$$kl = \frac{\Delta x_p}{\text{zakres}} \cdot 100\%,$$

gdzie:

Δx_p – maksymalna dokładność przyrządu.

Przekształcając powyższe wyrażenie, otrzymujemy wzór na dokładność przyrządu (miernika) Δx_p w danym zakresie pomiarowym:

$$\Delta x_p = \frac{kl \cdot \text{zakres}}{100}.$$

Na niepewność pomiaru oprócz klasy miernika składa się również jego dokładność odczytu $\Delta\delta$ na danych zakresach pomiarowych:

$$\Delta\delta = \frac{\text{zakres pomiarowy}}{\text{liczba działek}}.$$

Niepewność standardowa $u(x)$ pomiaru wielkości x :

$$u(x) = \sqrt{\left(\frac{\Delta x_p}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\delta}{\sqrt{3}}\right)^2}.$$

Na przykład dla amperomierza należącego do klasy 1,5 przy zakresie 2 A i maksymalnej liczbie działek skali równej 100 niepewność $u(I)$ pomiaru natężenia prądu I :

$$u(I) = \sqrt{\left(\frac{\Delta I_p}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\delta}{\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{0,017^2 + 0,011^2} = \sqrt{0,0004} = 0,02 \text{ A},$$

gdzie:

$$\Delta\delta = \frac{2}{100} = 0,02 \text{ A}$$

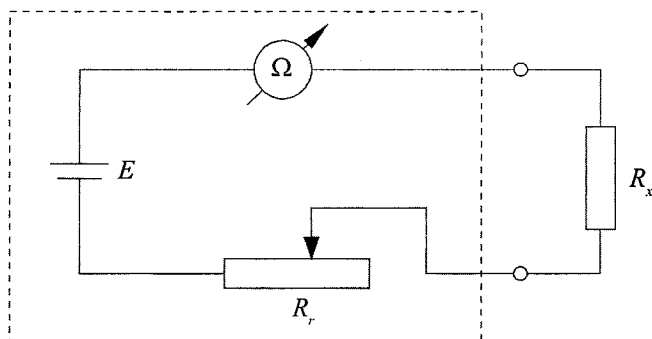
(wartość prądu powodująca wychylenie wskazówki o jedną działkę),

$$\Delta x_p = \Delta I_p = \frac{kl \cdot \text{zakres}}{100}.$$

Przy pełnym wychyleniu niepewność ta stanowi 1% odczytanej wartości, ale przy pomiarze mniejszych natężeń, np. 0,5 A, wynosi 6%. Stąd wynika konieczność takiego doboru zakresów mierników, aby mierzona wartość odpowiadała możliwie największemu wychyleniu wskazówki przyrządu (jeśli jest to możliwe powyżej 2/3 zakresu).

11.2. Pomiar rezystancji za pomocą omomierza

Do orientacyjnego pomiaru oporu elektrycznego służą omomierze, przyrządy wskazujące bezpośrednio wielkość mierzonego oporu. Omomierz (rys. 11.1) jest przyrządem zawierającym źródło o stałym znanym napięciu E , amperomierz wycechowany w omach (Ω) i opornik o zmiennej oporności R_r , służący do ustawiania na skali zera. Mierzony opór włącza się w szereg z wymienionymi elementami.



Rys. 11.1. Schemat omomierza, R_x – opór mierzony

Pomiar będzie możliwie dokładny, jeżeli dobierze się taki podzakres ($\times 1$, $\times 10$, $\times 100$), aby wychylenie wskazówki było jak największe, czyli znalazło się w obszarze zwiększonego zagęszczenia podziałek skali. Niepewność pomiaru wynosi wówczas kilka procent.

Po wybraniu podzakresu należy każdorazowo ustawić „0” omomierza pokrętkiem z boku przyrządu przy zwartym przewodzie „+” z drugim przewodem. Ze-

rowanie należy wykonywać szybko, ponieważ w tym czasie następuje duży pobór prądu z baterii zasilającej omomierza. W przypadku gdy niemożliwe jest ustawienie „0” z powodu wyczerpania baterii należy się zgłosić do prowadzącego ćwiczenie w celu jej wymiany.

Wykonanie ćwiczenia

1. Zmierzyć omomierzem wartości rezystancji trzech rezystorów (R_1, R_2, R_3) zamontowanych na płytkach.
2. Obliczyć opory zastępcze połączenia szeregowego R_{sz} i równoległego R_r zmierzonych oporów:

$$R_{sz} = R_1 + R_2 + R_3, \quad \frac{1}{R_r} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3}.$$

3. Zestawić rezystory w szereg i dokonać pomiaru rezystancji układu, a następnie połączyć je równolegle i także zmierzyć rezystancję układu.
4. Wyniki pomiarów i obliczeń zapisać w tabelce:

	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	R_3 (Ω)	R_1, R_2, R_3 szeregowo (Ω)	R_1, R_2, R_3 równoległe (Ω)
Pomiar					
Obliczenia	—	—	—		

Rachunek niepewności

Niepewności wszystkich pomiarów oceniamy na podstawie klasy omomierza i jego dokładności odczytu.

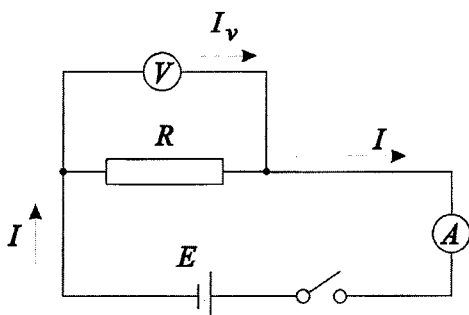
11.3. Pomiar rezystancji metodą techniczną

Metoda techniczna pomiaru oporności badanego elementu, którym może być opornik, grzejnik, żarówka itp., polega na pomiarze natężenia prądu płynącego w danym elemencie i napięcia występującego na jego końcach. Pomiar wykonuje się za pomocą amperomierza i woltomierza. Stosowane są dwa typy układów pomiarowych (rys. 11.2a i 11.2b). W obu, przy założeniu, że oporność wewnętrzna woltomierza R_v jest znacznie większa od oporności mierzonego oporu R ($R_v \gg R$), natomiast oporność wewnętrzna amperomierza R_A jest znacznie mniejsza od R ($R_A \ll R$), można w przypadku pomiarów przybliżonych stosować wzór wynikający z prawa Ohma:

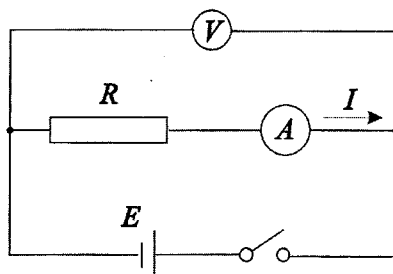
$$R = \frac{U}{I} \quad (11.5)$$

Dokładne pomiary wymagają uwzględnienia oporności wewnętrznych użytych przyrządów R_V i R_A .

a)



b)



Rys. 11.2. Schematy układów do pomiaru oporności metodą techniczną

Można wykazać, że pierwszy sposób jest korzystniejszy przy pomiarach małych oporów (poniżej $100\ \Omega$), drugi zaś – w przypadku dużych. W układzie na rys. 11.2a równolegle do mierzonego oporu włączony jest woltomierz V. Przy takim połączeniu napięcie U na woltomierzu jest takie samo jak na badanym elemencie, natomiast przez amperomierz płynie prąd I , będący sumą prądu płynącego przez opór R oraz prądu I_v płynącego przez woltomierz. Nieznaną oporność elementu R określa wzór:

$$R = \frac{U}{I - I_v} \quad (11.6)$$

przy czym:

$$I_v = \frac{U}{R_v} \quad (11.7)$$

Uwzględniając wzory (11.6) i (11.7), badany opór liczymy ze wzoru:

$$R = \frac{U}{I - \frac{U}{R_v}} \quad (11.8)$$

gdzie:

U – wskazania woltomierza,

I – wskazania amperomierza,

R_v – oporność wewnętrzna woltomierza.

Układ drugi (rys. 11.2b) różni się od poprzedniego tym, że woltomierz połączony jest równolegle z mierzonym oporem i amperomierzem. W układzie tym przez amperomierz i przez badany element płynie ten sam prąd I . Woltomierz natomiast mierzy napięcie U , będące sumą napięcia na badanym oporze i napięcia U_A na amperomierzu. Oporność R określa zatem wzór:

$$R = \frac{U - U_A}{I} \quad (11.9)$$

przy czym spadek napięcia na amperomierzu

$$U_A = R_A I \quad (11.10)$$

gdzie:

R_A – oporność wewnętrzna amperomierza.

W tym przypadku, po uwzględnieniu wzorów (11.9) i (11.10) opór badany:

$$R = \frac{U}{I} - R_A \quad (11.11)$$

gdzie:

U – wskazania woltomierza,

I – wskazania amperomierza,

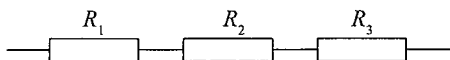
R_A – oporność wewnętrzna amperomierza.

Stosując opisaną metodę, należy pamiętać o zależności mierzonej oporności od temperatury. Dlatego nie można podczas pomiarów obciążać oporników prądem o zbyt dużym natężeniu. W praktyce metoda ta, chociaż niezbyt dokładna, jest często stosowana ze względu na jej prostotę i szybkość pomiaru.

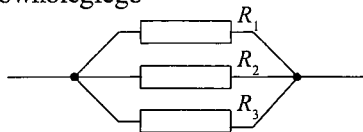
Wykonanie ćwiczenia

1. Zestawić obwód według schematu przedstawionego na rys. 11.2a lub 11.2b, zależnie od tego, jaki opór jest badany: mały ($<100\ \Omega$) czy duży ($>100\ \Omega$).
2. Dokonać pomiarów tych samych oporów co w ćwiczeniu na s. 93 (pomiar omomierzem) oraz ich połączeń:

a) szeregowego



b) równoległego



3. Oporności przybliżone obliczyć ze wzoru (11.5), natomiast dokładne – w zależności od stosowanego układu, ze wzoru (11.8) albo (11.11).

4. Wyniki pomiarów i obliczeń zestawień w tabelce:

	Wskazania		Opór wewnętrzny		Wartość oporu mierzonego	
	woltomierza U	amperomierza I	R_v	R_A	dokładna	przybliżona
R_1						
R_2						
R_3						
R_1, R_2, R_3 szeregowo						
R_1, R_2, R_3 równolegle						

Rachunek niepewności

Obliczenia przeprowadzamy według wzoru (11.8) lub (11.11). Różniczkując wzór (11.8) względem U i I , otrzymamy wzór na niepewność pomiaru dla układu pierwszego (rys. 11.2a):

$$u(R) = \sqrt{\left(\frac{\frac{I}{\left(I - \frac{U}{R_v} \right)^2}}{\left(\frac{I}{\left(I - \frac{U}{R_v} \right)^2} \right)^2} (u(U))^2 + \left(\frac{\frac{U}{\left(I - \frac{U}{R_v} \right)^2}}{\left(\frac{U}{\left(I - \frac{U}{R_v} \right)^2} \right)^2} (u(I))^2 \right)},$$

gdzie:

$$u(U) = \sqrt{\left(\frac{\Delta U_p}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \delta}{\sqrt{3}} \right)^2} \quad \text{oraz} \quad u(I) = \sqrt{\left(\frac{\Delta I_p}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \delta}{\sqrt{3}} \right)^2},$$

gdzie:

$\Delta \delta$ – dokładność odczytu na danych zakresach pomiarowych.

Niepewność pomiaru U i I dla układu drugiego (rys. 11.2b) otrzymamy, różniczkując wzór (11.11) względem U i I :

$$u(R) = \sqrt{\left(\frac{1}{I} \right)^2 (u(U))^2 + \left(\frac{U}{I^2} \right)^2 (u(I))^2},$$

gdzie:

$$u(U) = \sqrt{\left(\frac{\Delta U_p}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \delta}{\sqrt{3}} \right)^2} \quad \text{oraz} \quad u(I) = \sqrt{\left(\frac{\Delta I_p}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \delta}{\sqrt{3}} \right)^2}.$$

W rachunku niepewności nie uwzględniono stosunkowo małych niepewności oporności wewnętrznej mierników.

Pytania kontrolne

1. Wyjaśnij zależność rezystancji metali od temperatury.
2. Omów pierwsze i drugie prawo Ohma.
3. Jak włączamy do obwodu elektrycznego woltomierz, a jak amperomierz? Jaka oporność wewnętrzną powinien mieć dobry woltomierz, a jaką amperomierz?
4. Na czym polega techniczna metoda pomiaru oporu?
5. Narysuj schematy obwodów elektrycznych służących do wyznaczania oporu metodą techniczną. Kiedy możemy poprzestać na przybliżonym wyznaczeniu oporu, korzystając ze wzoru $R = U/I$?

12. Termoelektryczność oraz cechowanie termopary

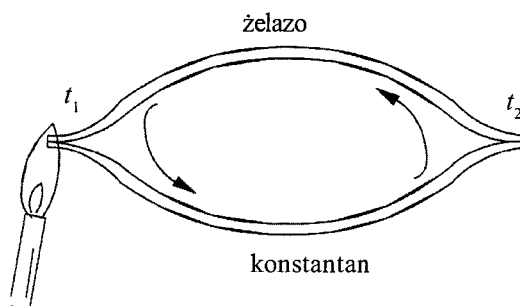
Termoparą lub termoogniwem nazywa się układ dwóch różnych zespolonych ze sobą przewodników lub półprzewodników (rys. 12.1), w którym na skutek różnicy temperatur $t_1 > t_2$ między jego końcami (złączami) jest wytwarzana siła elektromotoryczna E o wartości:

$$E = \alpha(t_1 - t_2) \quad (12.1)$$

gdzie:

α – współczynnik termoelektryczny zależny od rodzaju materiałów.

Aby wyjaśnić powstawanie siły elektromotorycznej (SEM) w termoparze, należy najpierw zrozumieć zjawiska występujące na styku dwóch spojonych ze sobą metali. Zgodnie z prawem Volty całkowita SEM obwodu zamkniętego składającego się z dowolnej liczby połączonych ze sobą metali wynosi zero (dlatego bezpośredni pomiar napięć kontaktowych za pomocą woltomierza zamykającego obwód jest niemożliwy). Seebeck wykazał jednak, że prawo to jest słuszne jedynie wówczas, gdy cały obwód ma tę samą temperaturę. Jeżeli natomiast spójnienia mają różne temperatury, to w obwodzie płynie prąd elektryczny. Ten mechanizm generowania prądu nazywa się *zjawiskiem Seebecka*.



Rys. 12.1. Schemat termopary

W myśl elektronowej teorii budowy metali w węzłach sieci krystalicznej metalu znajdują się jony dodatnie, pomiędzy którymi poruszają się swobodne elektrony oderwane z powłok walencyjnych atomów macierzystych. Elektrony, swo-

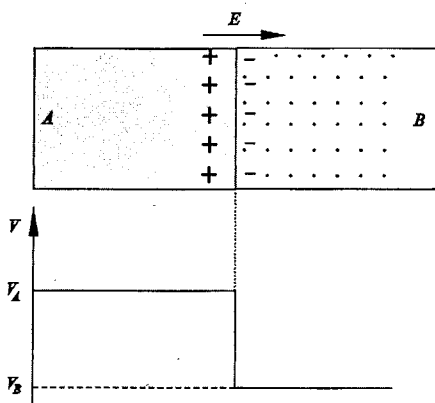
bodne w swoim bezładnym ruchu termicznym, zachowują się analogicznie do cząsteczek gazu, stąd też nazywa się je *gazem elektronowym*.

Liczby swobodnych elektronów przypadających na jednostkę objętości (koncentracja elektronów) w poszczególnych metalach są nieco inne. Jeżeli przyjmiemy, że w metalu *A* (rys. 12.2) koncentracja elektronów jest większa niż w metalu *B*, to przez powierzchnię styku obu metali więcej elektronów będzie przechodzić z metalu *A* do metalu *B* niż w kierunku przeciwnym. W wyniku przepływu elektronów metal *A* ładuje się dodatnio, zaś metal *B* ujemnie. Powstające *napięcie kontaktowe* (*E*) przeciwdziała dalszemu przepływowi elektronów, wskutek czego na styku ustala się tzw. stan równowagi dynamicznej, tzn. w jednostce czasu przez jednostkę powierzchni pod wpływem różnych koncentracji elektronów przechodzi ta sama ich liczba, co w kierunku przeciwnym w wyniku powstałego pola elektrycznego. Tworzy się tzw. wewnętrzna różnica potencjałów, zwana również napięciem Galwaniego¹⁰. Stosując do gazu elektronowego statystykę Boltzmanna (jest to przybliżenie, słuszne w tym przypadku), można wykazać, że różnica potencjałów dana jest wzorem:

$$V_{AB} = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_A}{n_B} \quad (12.2)$$

gdzie:

- n_A i n_B – gęstości elektronów w metalach *A* i *B*,
- k – stała Boltzmanna,
- T – temperatura bezwzględna kontaktu,
- e – ładunek elektronu.



Rys. 12.2. Skok potencjału na styku dwu różnych metali

¹⁰ Oprócz napięcia Galwaniego na styku dwóch metali powstaje również tzw. zewnętrzna różnica potencjałów, zwana napięciem Volty. Napięcie Volty jest wynikiem różnych prac

Jeżeli zestawimy obwód składający się z dwóch metali A i B (rys. 12.3), to całkowita SEM równa się sumie spadków potencjałów na obu złączach. Obchodząc ten obwód, np. w kierunku ruchu wskazówek zegara, zgodnie ze wzorem (12.2) mamy:

$$E = V_{AB} + V_{BA} = \frac{kT_1}{e} \ln \frac{n_A}{n_B} + \frac{kT_2}{e} \ln \frac{n_B}{n_A},$$

skąd:

$$E = \frac{k}{e} (T_1 - T_2) \ln \frac{n_A}{n_B} \quad (12.3)$$

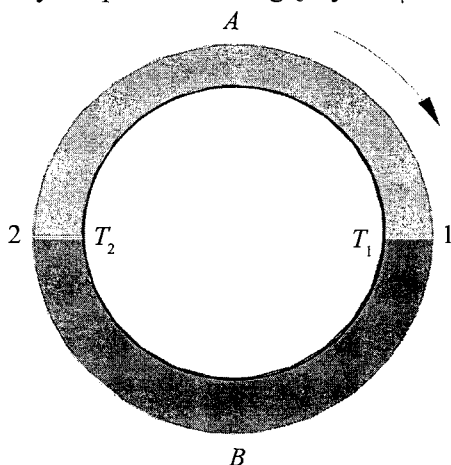
Podstawiając:

$$\alpha = \frac{k}{e} \ln \frac{n_A}{n_B},$$

otrzymujemy:

$$E = \alpha(T_1 - T_2) \quad (12.4)$$

Wzór (12.4) wskazuje, że SEM termopary jest wprost proporcjonalna do różnicy temperatur bezwzględnych $T_1 - T_2$.



Rys. 12.3. Dwa połączone metale o temperaturach złącz T_1 i T_2

wyjścia elektronów z różnych metali. Jeżeli przyjmiemy, że dwa połączone metale A i B mają prace wyjścia W_A i W_B , to napięcie Volty ma wartość:

$$V = \frac{W_B - W_A}{e},$$

gdzie e jest ładunkiem elektronu. Napięcie to wynosi około 1 V i jest o prawie dwa rzędy wielkości większe od napięcia Galwaniego (około 0,03 V). W termoparze jednak napięcia Volty dwóch złączy kompensują się i nie wpływają na wartość SEM termopary.

Liniowy charakter omawianego zjawiska pozwala zastąpić $T_1 - T_2$ różnicą temperatur w skali Celsjusza $t - t_0$. Otrzymujemy wówczas znany już wzór (12.1):

$$E = \alpha(t - t_0).$$

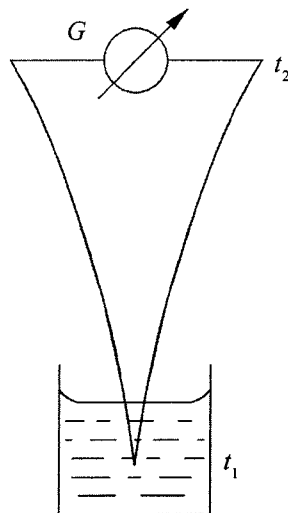
Przy wyprowadzaniu powyższego wzoru poczyniono pewne uproszczenia. Na przykład pominięto fakt, że wraz ze wzrostem temperatury zmieniają się koncentracje swobodnych elektronów w metalach. Ponadto, na całkowitą SEM termopary, oprócz różnicy napięć kontaktowych, składa się również siła elektromotoryczna wynikająca ze spadku temperatury wzdłuż każdego z przewodów. W rezultacie ogrzania jednego ze złącz termoogniwa następuje przemieszczanie się gazu elektronowego między cieplejszym a zimniejszym końcem przewodnika (tzw. zjawisko Thomsona). Mimo tych uproszczeń, w przypadku niewielkich różnic temperatur (kilkudziesięciu stopni) wzór (12.1) dobrze opisuje omawiane zjawisko.

Siła termoelektryczna termoogniw jest niewielka, np. dla termopary żelazo – konstantan, przy temperaturze spójn 0°C i 100°C , wynosi zaledwie $5 \cdot 10^{-3}$ V.

Zjawisko termoelektryczne jest odwracalne, tzn. przy przepływie prądu elektrycznego (z zewnętrznego źródła) przez obwód składający się z dwóch spójnych drutów występuje różnica temperatur w spójnieniach A i B i powstają efekty cieplne – w jednym wydzielanie, w drugim pochłanianie ciepła, zależnie od kierunku prądu. Zjawisko to nosi nazwę *zjawiska Peltiera*.

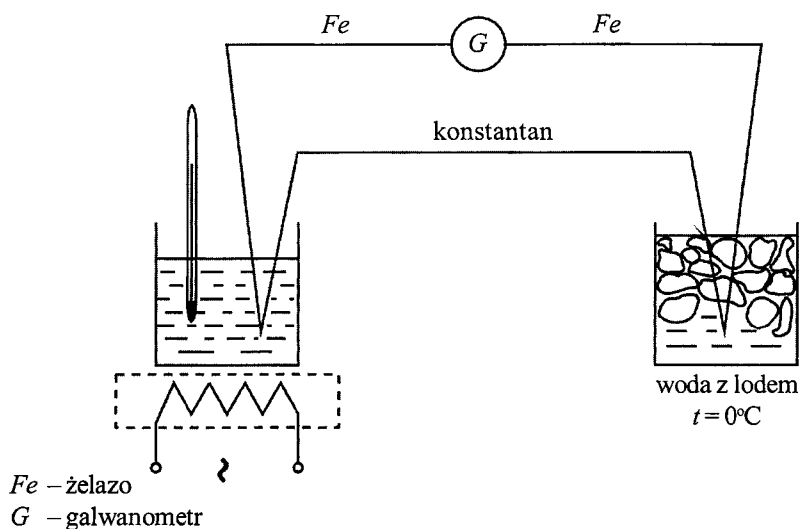
Termopary stosowane są głównie do pomiaru temperatury. Ich zaletami są duży zakres pomiarowy oraz znikoma pojemność cieplna, umożliwiająca pomiar temperatury niewielkich obiektów. Do precyzyjnych pomiarów używa się wielu termoogniw połączonych szeregowo, tzw. termostosów (termobaterii), które dzięki dużej czułości stosowane są do pomiarów małych natężeń promieniowania świetlnego i cieplnego (np. w spektrofotometrii). Spójnienia drutów mogą znajdować się w dużych odległościach od miernika, dzięki czemu możliwe jest dokonywanie zdalnego pomiaru temperatury.

Do przybliżonych pomiarów temperatury w zastosowaniach technicznych wykorzystuje się uproszczony układ termopary (rys. 12.4), składający się z tylko jednego spójnienia, które umieszcza się w środowisku o temperaturze badanej t_1 . W miejscu drugiego spójnienia, w temperaturze otoczenia t_2 , znajduje się galwanometr. Układ taki mierzy różnicę temperatury w stosunku do tempe-

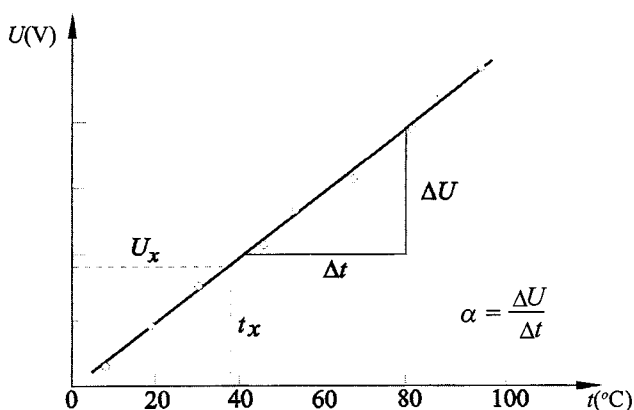


Rys. 12.4. Termopara techniczna

ratury otoczenia. Ze względu na zmienność tej ostatniej pomiar obarczony jest dużym błędem, który jednak w technicznych pomiarach często nie ma istotnego znaczenia. Przed pomiarem temperatury przeprowadza się tzw. skalowanie (cechowanie) termopary, zestawiając wskazanie miernika z odczytami z termometru wzorcowego. Z otrzymanych danych sporządza się wykres zależności natężenia lub napięcia prądu od różnicy temperatur złączy.



Rys. 12.5. Schemat układu do cechowania termopary



Rys. 12.6. Wykres cechowania termopary

Schemat układu do cechowania termopary przedstawia rys. 12.5. Jest to obwód składający się z dwóch rodzajów metali oraz miliamperomierza lub miliwoltomierza. Jedno ze złączy umieszcza się w termostacie, np. w temperaturze topniejącego lodu, a drugie – w środowisku o temperaturze badanej. Wykres cechowania termopary przedstawiono na rys. 12.6. Można z niego wyznaczyć temperaturę badanego obiektu bezpośrednio lub też określić stałą α i znaleźć temperaturę ze wzoru (12.1). Zazwyczaj jedno ze złączy umieszczone jest w topniejącym lodzie ($t_0 = 0$), wówczas:

$$\alpha = \frac{U}{t} \quad \text{oraz} \quad t_x = \frac{U_x}{\alpha}.$$

Jeżeli wykres sporządza się metodą regresji liniowej za pomocą jednego z programów komputerowych, wówczas stała α jest współczynnikiem kierunkowym równania prostej.

Wykonanie ćwiczenia

1. Napełnić termos pokruszonym lodem i umieścić w nim jedno ze spojeń termopary (spojenie odniesienia). Drugie spojenie umieścić w zlewce z wodą znajdującej się w łaźni piaskowej.
2. W obecności prowadzącego ćwiczenia włączyć miliwoltomierz¹¹.
3. Włączyć grzejnik łaźni piaskowej i podgrzewając powoli wodę w zlewce, odczytywać co $\Delta t = 5^\circ\text{C}$ wskazania miliwoltomierza. Ogrzewanie przerwać po osiągnięciu temperatury 80°C .
4. Wyniki pomiarów zestawzić w tabelce (w przypadku korzystania z miliwoltomierza należy pominąć drugi rząd tabelki):

$t (^\circ\text{C})$										
$I (\text{mA})$										
$U (\text{mV})$										

¹¹ Jeżeli w obwód termopary zamiast miliwoltomierza włączony jest mikroamperomierz, SEM termopary należy obliczyć. W tym celu odczytuje się opór wewnętrzny mikroamperomierza w danym zakresie pomiarowym. SEM termopary dana jest wzorem:

$$E = I(R_i + R_m),$$

gdzie: I – wskazania miernika, R_i – opór termopary, R_m – opór miernika.

Opór termopary R_i można pominąć, wyznaczając jedynie napięcie panujące w miejscu włączenia miernika: $U = I \cdot R_m$.

5. Sporządzić wykres zależności napięcia termoelektrycznego U od różnicy temperatur spójień t : $U = f(t)$. Wyznaczyć stałą α .
6. Dokonać pomiaru napięcia U_x , zanurzając końcówkę termopary w cieczy kontrolnej. Odczytać temperaturę cieczy kontrolnej z wykresu $U = f(t)$ oraz obliczyć ze wzoru $t_x = U/\alpha$. Porównać wyniki.

Rachunek niepewności

Podajemy, z jaką dokładnością wykonywano pomiary wielkości fizycznych. Niepewności poszczególnych pomiarów zaznaczamy w postaci prostokątów przy poszczególnych punktach pomiarowych.

Pytania kontrolne

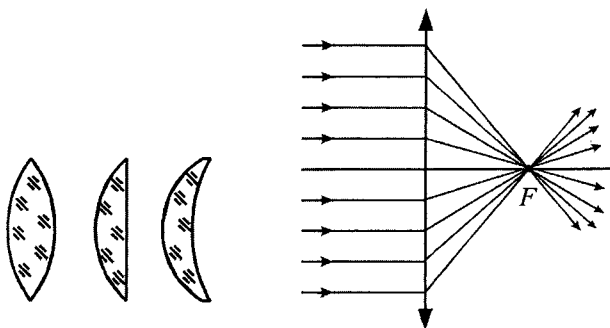
1. Dlaczego na złączu dwóch metali powstaje napięcie kontaktowe?
2. Omów zjawisko termoelektryczne.
3. Od czego zależy siła termoelektryczna?
4. Na czym polega cechowanie termopary? Jak z wykresu cechowania termopary odczytuje się mierzoną temperaturę?

13. Wyznaczanie ogniskowych soczewek

13.1. Wprowadzenie

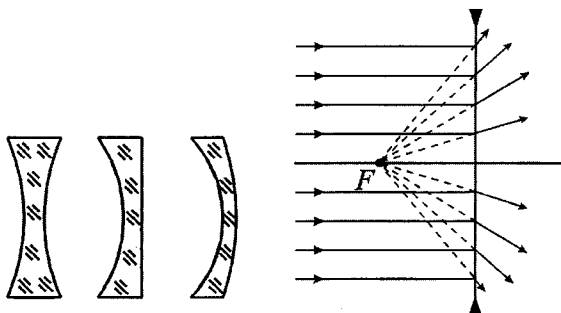
Soczewką nazywamy bryłę z przezroczystego materiału (zwykle ze szkła), ograniczoną dwiema kulistymi powierzchniami, zwanymi powierzchniami łamiącymi. Jedna z nich może być płaska, traktujemy ją wówczas jako część powierzchni kulistej o nieskończenie dużym promieniu. Środki kul, których częściami są powierzchnie łamiące, nazywamy środkami krzywizn soczewki, a promienie tych kul R_1 i R_2 – promieniami krzywizn soczewki. Prosta przechodząca przez środki krzywizn obu powierzchni soczewki to oś główna. Punkty, w których ta oś przecina powierzchnie łamiące soczewki, nazywamy jej wierzchołkami, a część osi zawartą między powierzchniami kulistymi – grubością soczewki. Soczewki dzieli się na *wypukłe* i *wklęsłe*.

Soczewki wypukłe są w środku grubsze aniżeli przy brzegu (rys. 13.1); mogą być dwuwypukłe, płaskowypukłe i wklęsłowypukłe. Często stosowanym symbolem soczewki jest odcinek zakończony na obu końcach strzałkami. Soczewki wypukłe (znajdujące się w ośrodku optycznie rzadszym niż materiał, z którego są wykonane) są soczewkami zbierającymi (skupiającymi). *Ogniskiem soczewki* F nazywamy punkt, w którym skupia ona promienie równoległe do osi optycznej. Soczewka ma dwa ogniska znajdujące się w równych odległościach po obu stronach soczewki. *Ogniskowa* f to odległość ogniska od środka soczewki.



Rys. 13.1. Soczewki wypukłe

Soczewki *wklęsłe* są przy brzegu grubsze aniżeli w środku; mogą być: dwuwklęsłe, płaskowklęsłe i wypukłowlęsłe (rys. 13.2). Umieszczone w ośrodku optycznie rzadszym, są soczewkami rozpraszającymi. Jeżeli na taką soczewkę pada wiązka światła równoległa do osi optycznej, to po przejściu przez nią promienie biegną tak, jak gdyby wychodziły z pewnego punktu zwanego ogniskiem pozornym F . Odległość tego punktu od środka optycznego soczewki, liczona jako wartość ujemna, jest *odległością ogniskową* f .



Rys. 13.2. Soczewki wklęsłe

Ogniskowa soczewki f określona jest przez promienie krzywizn R_1 i R_2 oraz współczynnik załamania n materiału soczewki względem otaczającego środowiska:

$$\frac{1}{f} = (n - 1) \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (13.1)$$

Odległość x przedmiotu od soczewki związana jest z odległością obrazu od soczewki y równaniem dla soczewek:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{x} + \frac{1}{y} \quad (13.2)$$

które nosi nazwę *podstawowego wzoru soczewkowego*.

Odwrotność ogniskowej $z = 1/f$ nazywamy *zdolnością zbierającą* lub *mocą soczewki*. Jeżeli ogniskowa soczewki jest wyrażona w metrach, to moc soczewki mierzy się w dioptriach i oznacza przez D :

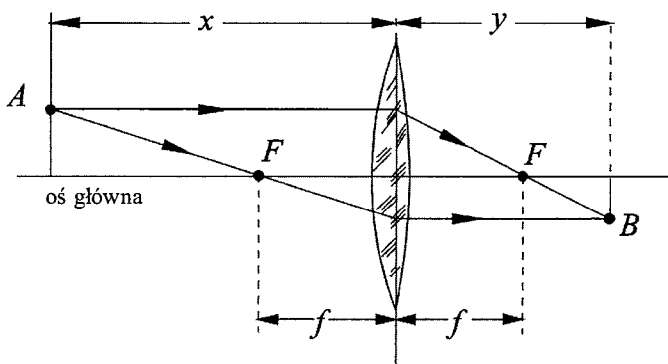
$$D = \frac{1}{f}.$$

Wymiarem dioptrii jest 1/m. Soczewka skupiająca o ogniskowej 1 m ma zdolność zbierającą równą 1 dioptrii. Soczewki rozpraszające mają ujemną ogniskową, a więc i ujemną zdolność zbierającą. Na przykład soczewka rozpraszająca o ogniskowej $f = -25 \text{ cm} = -0,25 \text{ m}$ ma zdolność zbierającą $D = -4$ dioptrie.

Wzory soczewkowe (13.1) i (13.2) są słuszne tylko dla promieni przyosiowych, tzn. tworzących z osią bardzo małe kąty, i tylko wtedy, gdy soczewka jest

tak cienka, że nie jest istotne, od której powierzchni soczewki mierzone są wielkości x i y . Przy wyprowadzaniu tych wzorów przyjęto umownie następujące reguły, które dla uniknięcia błędów powinny być bezwzględnie przestrzegane¹²:

1. Odległość przedmiotu rzeczywistego od soczewki x przyjmuje się za dodatnią.
2. Odległość obrazu od soczewki y przyjmuje się za dodatnią dla obrazu rzeczywistego, za ujemną zaś dla obrazu pozornego.
3. Ogniskowe są dodatnie dla układu skupiającego, ujemne zaś dla układu rozpraszającego.
4. Promienie krzywizny soczewek są dodatnie dla powierzchni wypukłych, a ujemne dla powierzchni wklęsłych.



Rys. 13.3. Świeący punkt A i jego obraz B

Zasadniczy schemat powstawania obrazu ilustruje rys. 13.3. Promienie wychodzące z pewnego punktu A , położonego w odległości większej niż ogniskowa, po przejściu przez soczewkę skupiającą zostają zebrane w punkcie B , który jest obrazem punktu A . Jeżeli w miejscu punktu A znajdzie się przedmiot, którego każdy punkt wysyła światło, wówczas każdemu z tych punktów można przyporządkować jego obraz. W ten sposób otrzymuje się obraz przedmiotu.

Obraz utworzony przez soczewkę nazywamy *rzeczywistym*, gdy światło rzeczywiście dochodzi do miejsc, gdzie powstaje obraz. Obraz rzeczywisty można otrzymać na ekranie (rzutować na ekran). Obrazy takie są odwrócone w stosunku do przedmiotu.

¹² Stosując inne umowy, otrzymuje się również inną postać wzorów na f . Na przykład często spotyka się wzór, w którym zamiast znaku „+”, jak we wzorze (13.1), jest znak „-”, czyli:

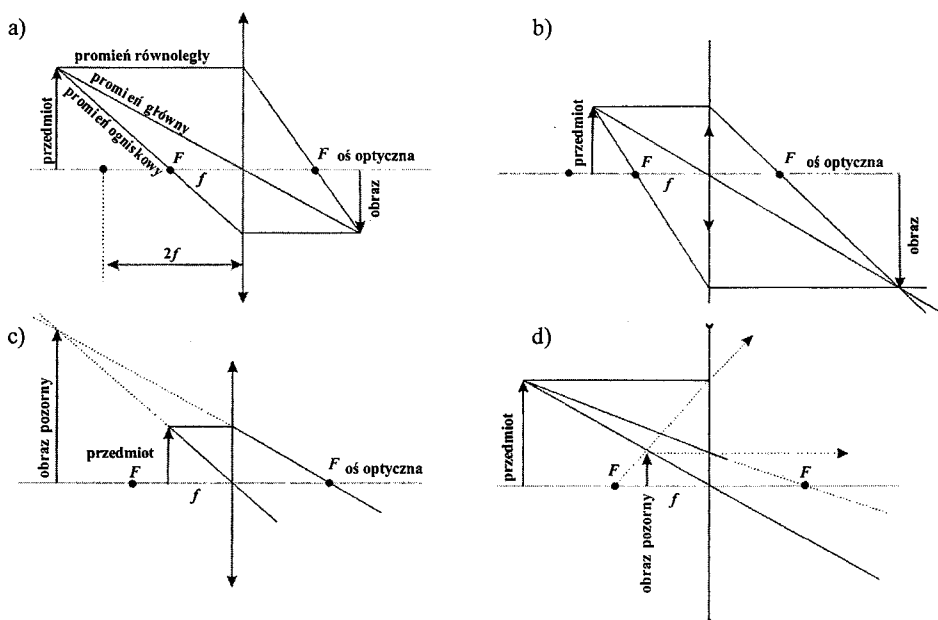
$$\frac{1}{f} = (n - 1) \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right).$$

Obraz *urojony (pozorny)* jest to miejsce geometryczne punktów stanowiących przedłużenia rzeczywistych, rozbieżnych promieni światła. Obraz urojony w rzeczywistości nie powstaje, a obserwator jedynie odnosi wrażenie, że rozbieżna wiązka światła tworzy obraz. Obrazy te są proste (nieodwrócone) i na ekranie otrzymać ich nie można.

Konstrukcje obrazów

Wykonując konstrukcję obrazu powstałego za pomocą soczewek cienkich, należy narysować przynajmniej dwa z trzech charakterystycznych promieni:

1. Promień równoległy do osi optycznej, który po przejściu przez soczewkę przechodzi przez jej ognisko.
2. Promień przechodzący przez ognisko, który po przejściu przez soczewkę biegnie równoległe do osi optycznej.
3. Promień przechodzący przez środek soczewki, który nie zmienia kierunku.



Rys. 13.4. Obrazy utworzone przez soczewki skupiające (a, b, c) oraz soczewkę rozpraszającą (d)

Obrazy utworzone przez soczewki skupiające (rys. 13.4a, 13.4b, 13.4c), w zależności od usytuowania przedmiotu, mogą być rzeczywiste lub pozorne, powiększone lub zmniejszone, proste lub odwrócone. Rysunek 13.4b prezentuje

ponadto sposób wykreślenia obrazu w przypadku, gdy liniowe rozmiary przedmiotu są większe niż soczewka. Soczewki rozpraszające (rys. 13.4d) zawsze wytwarzają obrazy pomniejszone, a ponadto pozorne i proste.

Z analizy wzoru dla soczewek skupiających (13.2) wynika, że gdy $x > f$, otrzymuje się obrazy *rzeczywiste* (y jest dodatnie); gdy zaś $x < f$, wówczas y ma wartość ujemną. Powstaje wówczas obraz *urojony*, położony po tej samej stronie soczewki co przedmiot. Wnioski z analizy równania soczewki przedstawiono w tabeli 13.1.

Tab. 13.1. Zależności wynikające z równania soczewki

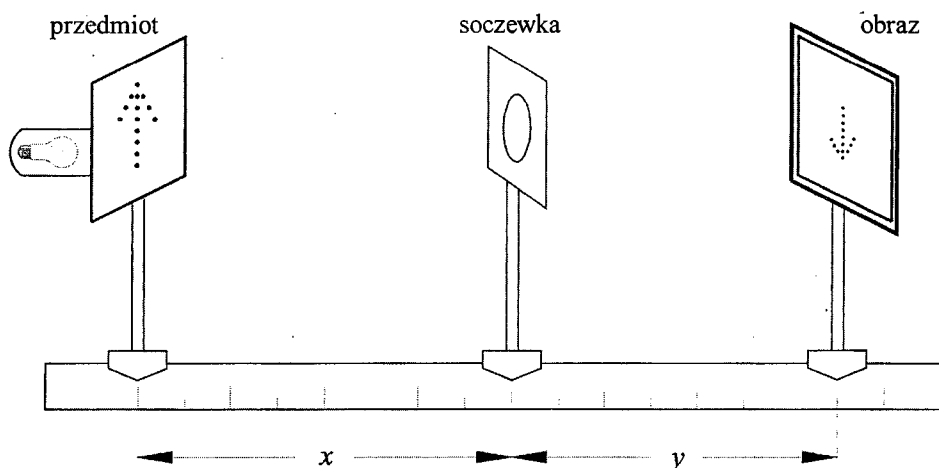
Odległość przedmiotu (x)	Odległość obrazu (y)	Obraz
$x > 2f$	$f < y < 2f$	rzeczywisty, odwrócony, zmniejszony
$x = 2f$	$y = 2f$	rzeczywisty, równy przedmiotowi, odwrócony
$f < x < 2f$	$y > 2f$	rzeczywisty, odwrócony, powiększony
$x < f$	$y < 0$	urojony, powiększony, prosty

13.2. Wyznaczanie ogniskowej na podstawie odległości przedmiotu i obrazu od soczewki

Wyznaczanie ogniskowej soczewki skupiającej na podstawie odległości przedmiotu oraz obrazu od soczewki polega na tym, że dla określonej odległości l przedmiotu od ekranu po uzyskaniu ostrego obrazu mierzy się odległości x i y i oblicza f ze wzoru soczewkowego (13.2), który po przekształceniu ma postać:

$$f = \frac{xy}{x + y} \quad (13.3)$$

Dokładny pomiar odległości x i y przedmiotu i obrazu od soczewki wykonuje się na ławie optycznej, która jest drewnianą lub metalową szyną, zaopatrzoną w podziałkę milimetrową, o długości około 1,5 m. Wzdłuż ławy można przesuwać na metalowych saneczkach oświetlony przedmiot, soczewkę i biały ekran (rys. 13.5).



Rys. 13.5. Ława optyczna

Odległość l między przedmiotem i ekranem powinna być większa od $4f$, wówczas są dwa położenia soczewki, przy których powstają obrazy rzeczywiste: jeden powiększony, drugi zmniejszony. Są one symetryczne względem środka odległości l , tzn. odległość x przedmiotu od soczewki w przypadku obrazu powiększonego jest odległością y obrazu zmniejszonego.

Przedmiot należy ustawić na podziałce zerowej ławy optycznej. Najlepiej, gdy przedmiotem tym są otwory w nieprzezroczystym ekranie, ułożone np. w kształt litery lub cyfry i oświetlone od tyłu żarówką umieszczoną w osłonie. Otworki od strony żarówki powinny być zasłonięte matowym szkłem, co zapewni promieniom świetlnym wychodzącym z otworków odpowiednią rozbieżność.

Odległości x i y należy wyznaczać względem środka soczewki. Jeżeli saneczki nie mają zaznaczonego położenia środka soczewki, wówczas odczytujemy pozycję dowolnego brzegu saneczek, które następnie obracamy o 180° , i ponownie ustawiamy ostry obraz. Jeśli położenia ustalonego brzegu saneczek oznaczmy przez x_1 i x_2 , to rzeczywista odległość x przedmiotu ustawionego na podziałce zerowej:

$$x = \frac{x_1 + x_2}{2}.$$

Wykonanie ćwiczenia

1. Oszacować wstępnie ogniskową f z dokładnością do 1 cm, skupiając równoległą wiązkę światła na kartce papieru, następnie ekran ustawić w odległości l ($l > 4f$) od przedmiotu. Przesuwając soczewkę, znaleźć ostry obraz powiększony przedmiotu i odczytać odległości x i y .

2. Znaleźć ostry obraz pomniejszony przedmiotu i odczytać odległości x i y .
3. Dla znalezionych wartości x i y ze wzoru (13.3) obliczyć f .
4. Wyniki pomiarów i obliczeń zapisać w tabelce:

	Obraz powiększony	Obraz zmniejszony
Odległość przedmiotu od ekranu l		
Odległość przedmiotu od soczewki x		
Odległość obrazu od soczewki y		
Ogniskowa f		

Rachunek niepewności

Warunkiem zasadniczym dokładności tej metody, a tym samym zmniejszenia niepewności pomiaru, jest bardzo staranne ustawienie ostrości obrazów otrzymywanych na ekranie. Ogniskowa soczewki jest funkcją dwóch zmiennych x i y , wobec czego stanowi wielkość złożoną. Aby wyznaczyć niepewność $u_c(f)$ ogniskowej f , należy obliczyć pochodne cząstkowe i zastosować prawo przenoszenia niepewności. Po zróżniczkowaniu otrzymujemy:

$$u_c(f) = \sqrt{\left(\frac{y^2}{(x+y)^2}\right)^2 \left(\frac{\Delta x}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{x^2}{(x+y)^2}\right)^2 \left(\frac{\Delta y}{\sqrt{3}}\right)^2},$$

gdzie: $\Delta x = \Delta y = 2 \text{ mm}$.

Niepewność rozszerzona:

$$U(f) = k \cdot u_c(f),$$

gdzie współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

Za Δx , Δy przyjęto minimalne przesunięcie soczewki na ławie optycznej w jedną i drugą stronę, które powoduje wyraźne pogorszenie ostrości obrazu.

13.3. Wyznaczanie ogniskowej f metodą Bessela

Wielkości x i y we wzorze soczewkowym (13.2) są zamienne. Zatem dla tej samej odległości przedmiotu od obrazu l istnieją dwa położenia soczewki, w przypadku których otrzymujemy na ekranie ostry obraz – raz powiększony, raz pomniejszony. Jeżeli odległość między obu położeniami soczewki oznaczmy przez d , to jak widać na rys. 13.6:

$$\begin{aligned} x + y &= l, \\ x - y &= d. \end{aligned}$$

Dodając, a następnie odejmując te równania stronami, otrzymujemy:

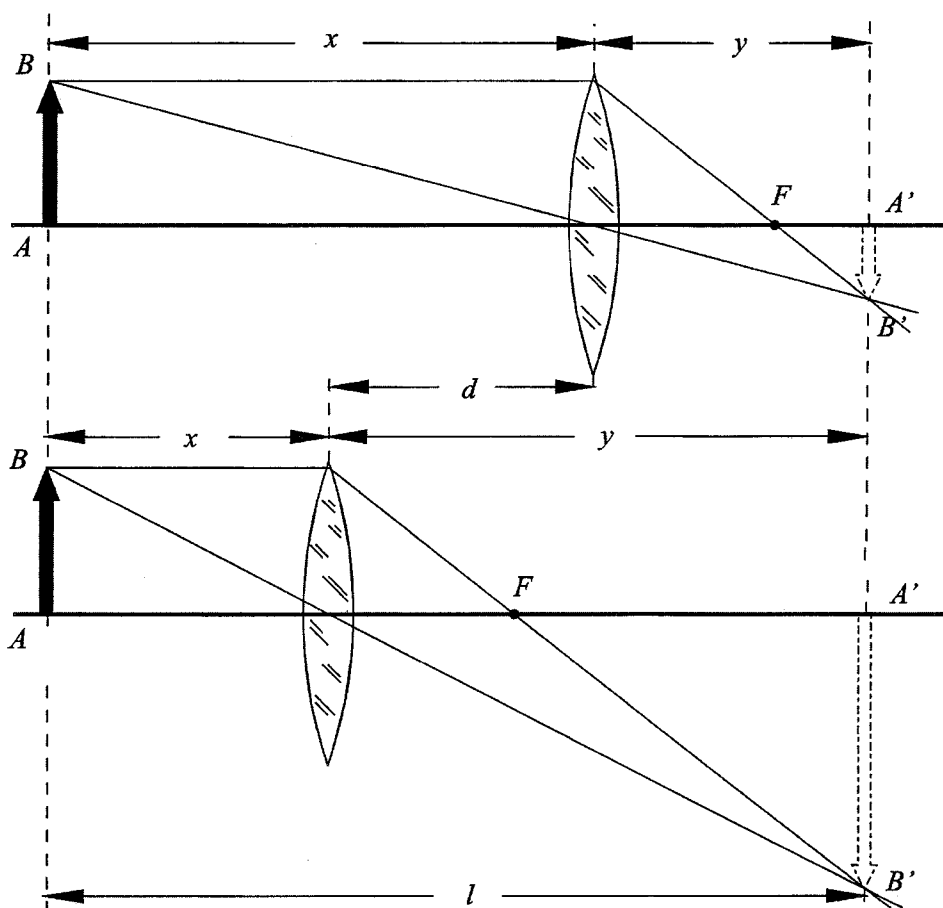
$$x = \frac{1}{2}(l + d), \quad y = \frac{1}{2}(l - d).$$

Wstawiając powyższe wartości x i y do wzoru soczewkowego (13.2), otrzymamy:

$$\frac{2}{l + d} + \frac{2}{l - d} = \frac{1}{f},$$

skąd:

$$f = \frac{(l + d)(l - d)}{4l} = \frac{1}{4} \left(l - \frac{d^2}{l} \right) \quad (13.4)$$



Rys. 13.6. Wyznaczanie ogniskowej soczewki metodą Bessela: AB – przedmiot, $A'B'$ – obraz, F – ognisko

Ponieważ $d^2 = l(l - 4f) \geq 0$, metodę Bessela daje się zastosować tylko wtedy, gdy $l \geq 4f$. Jest ona jedną z najdokładniejszych stosowanych metod. W przypadku soczewek, których grubości nie można pominąć, odległości x i y należy mierzyć od tzw. płaszczyzn głównych soczewki, których położenie wyznaczyć tutaj nie potrafimy. Stosując metodę Bessela, trudność tę omijamy, gdyż przez pomiar d jako różnicy dwóch położen soczewki redukują się błędy wynikające z przesunięcia płaszczyzn głównych względem środka optycznego soczewki. W metodzie opisanej w punkcie 13.2, wyznaczając położenie soczewki cienkiej, należało ją obrócić o 180° . W metodzie Bessela jest to zbędne. Obojętne jest, względem jakiego znacznika na saneczkach odczytujemy pozycje soczewki, gdyż różnica określająca odległość między nimi będzie zawsze ta sama.

Wykonanie ćwiczenia

1. Oszacować wstępnie ogniskową f z dokładnością do 1 cm, skupiając równoległą wiązkę światła na kartce papieru, następnie ekran ustawić w odległości l ($l > 4f$) od przedmiotu. Dokładnie zmierzyć odległość l .
2. Umieścić soczewkę z saneczkami na ławie i przesuwać ją, znaleźć ostry obraz powiększony przedmiotu; odczytać tę pozycję względem dowolnego znacznika na saneczkach.
3. Przesunąć soczewkę bliżej ekranu i znaleźć ostry obraz pomniejszony przedmiotu. Odczytać pozycję soczewki i wyznaczyć odległość d między tymi dwoma pozycjami.
4. Wyniki pomiarów i obliczeń zapisać w tabelce:

Odległość przedmiotu od ekranu $l = \dots$			
Odległość soczewki od przedmiotu		$d = x_1 - x_2$	Odległość ogniskowa f
obraz powiększony x_1	obraz zmniejszony x_2		

5. Obliczyć ogniskową soczewki ze wzoru przyjętego w tej metodzie:

$$f = \frac{l^2 - d^2}{4l} \quad (13.5)$$

Rachunek niepewności

Pomiar odległości l od ekranu można wykonać bardzo dokładnie, przyjmijmy jednak, że $\Delta l = 2 \text{ mm} = 0,2 \text{ cm}$. Wielkość d jest równa różnicy $x_1 - x_2$, za jej niepewność $u(d)$ przyjmujemy:

$$u(d) = \sqrt{(u_B(x_1))^2 + (u_B(x_2))^2},$$

gdzie:

$$u_B(x_1) = u_B(x_2) = \frac{\Delta x}{\sqrt{3}}, \quad \Delta x = 2 \text{ mm} = 0,2 \text{ cm}.$$

Niepewność pomiaru $u_c(f)$ ogniskowej f otrzymamy, różniczkując wzór (13.5) oraz stosując prawo przenoszenia niepewności:

$$u_c(f) = \sqrt{\left(\frac{l^2 + d^2}{4 \cdot l^2}\right)^2 (u_B(l))^2 + \left(\frac{d}{2 \cdot l}\right)^2 (u(d))^2},$$

gdzie:

$$u_B(l) = \frac{\Delta l}{\sqrt{3}}, \quad \Delta l = 2 \text{ mm} = 0,2 \text{ cm}.$$

Niepewność rozszerzona:

$$U(f) = k \cdot u_c(f),$$

gdzie współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

13.4. Wyznaczanie ogniskowej soczewki rozpraszającej

Ogniskowa f_u układu optycznego składającego się z dwóch soczewek cienkich o ogniskowych f_1 i f_2 znajdujących się we wzajemnej odległości Δ wyraża się wzorem:

$$\frac{1}{f_u} = \frac{1}{f_1} + \frac{1}{f_2} - \frac{\Delta}{f_1 f_2} \quad (13.6)$$

Jeżeli dwie soczewki stykają się bezpośrednio ze sobą, to można przyjąć, że odległość ich środków optycznych wynosi zero ($\Delta = 0$). Wówczas ogniskowa takiego układu dana jest wzorem:

$$\frac{1}{f_u} = \frac{1}{f_1} + \frac{1}{f_2} \quad (13.7)$$

Równanie (13.7) oznacza, że moc optyczna układu dwóch soczewek ($1/f$) jest równa sumie mocy optycznych poszczególnych soczewek.

Korzystając z równania (13.7), można wyznaczyć ogniskową f_2 soczewki rozpraszającej, która, jak wiadomo, nie wytwarza obrazów rzeczywistych. W tym celu składa się razem soczewkę skupiającą, o znanej ogniskowej f_1 , z soczewką

rozpraszającą. Złączone soczewki muszą tworzyć układ zbierający, tzn. musi być spełniony warunek:

$$\left| \frac{1}{f_1} \right| > \left| \frac{1}{f_2} \right|.$$

Z równania (13.7) otrzymujemy wzór na odległość ogniskową soczewki rozpraszającej:

$$f_2 = \frac{f_u f_1}{f_1 - f_u} \quad (13.8)$$

gdzie:

f_1 – odległość ogniskowa soczewki skupiającej,

f_2 – odległość ogniskowa soczewki rozpraszającej,

f_u – odległość ogniskowa układu obu soczewek.

Wykonanie ćwiczenia

1. Oszacować wstępnie ogniskową f z dokładnością do 1 cm, skupiając równoległą wiązkę światła na kartce papieru, następnie ekran ustawić w odległości l ($l > 4f_u$) od przedmiotu. Dokładnie zmierzyć odległość l .
2. Metodą Bessela wyznaczyć odległość ogniskową f_u układu składającego się ze złączonych soczewek: zbierającej, o ogniskowej f_1 wyznaczonej w poprzednim pomiarze, oraz rozpraszającej, o nieznannej ogniskowej f_2 .
3. Wyniki pomiarów i obliczeń zestawić w tabelce:

Odległość przedmiotu od ekranu $l = \dots$			
Ogniskowa soczewki zbierającej $f_1 = \dots$			
Odległość układu soczewek od przedmiotu		$d = x_1 - x_2$	Odległość ogniskowa
obraz powiększony x_1	obraz zmniejszony x_2		
			$f_u = \dots$
			$f_2 = \dots$

4. Ogniskową f_u układu soczewek obliczyć ze wzoru (13.5), czyli:

$$f_u = \frac{l^2 - d^2}{4l}.$$

5. Ogniskową f_2 soczewki rozpraszającej (będzie to wartość ujemna) obliczyć ze wzoru (13.8), czyli:

$$f_2 = \frac{f_u f_1}{f_1 - f_u}.$$

Rachunek niepewności

Różniczkując wzór na ogniskową soczewki rozpraszającej f_2 (wzór 13.8) oraz stosując prawo przenoszenia niepewności, otrzymamy:

$$u_c(f_2) = \sqrt{\left(\frac{f_u^2}{(f_1 - f_u)^2}\right)^2 (u(f_1))^2 + \left(\frac{f_1^2}{(f_1 - f_u)^2}\right)^2 (u(f_u))^2},$$

gdzie:

$$u(f_u) = \sqrt{\left(\frac{l^2 + d^2}{4 \cdot l^2}\right)^2 (u_B(l))^2 + \left(\frac{d}{2 \cdot l}\right)^2 (u(d))^2},$$

$$d = x_1 - x_2, \quad u(d) = \sqrt{(u_B(x_1))^2 + (u_B(x_2))^2}, \quad u_B(l) = \frac{\Delta l}{\sqrt{3}},$$

$$\Delta l = 2 \text{ mm} = 0,2 \text{ cm}.$$

Za $u(f_1)$ przyjmijmy obliczoną niepewność dla soczewki skupiającej.

Niepewność rozszerzona:

$$U(f) = k \cdot u_c(f),$$

gdzie współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

Pytania kontrolne

1. Podaj definicję soczewki, ogniska i ogniskowej.
2. Od czego zależy ogniskowa soczewki?
3. Napisz i omów wzory soczewkowe.
4. Co nazywamy mocą soczewki? Podaj definicję dioptrii.
5. Narysuj obrazy utworzone przez soczewki skupiające.
6. Omów metody wyznaczania ogniskowej soczewki.
7. Jaki jest wzór na ogniskową układu soczewek? Jak można wyznaczyć ogniskową soczewki rozpraszającej?

14. Pomiar długości fali świetlnej za pomocą siatki dyfrakcyjnej

Dyfrakcja, czyli ugięcie światła, polega na tym, że podczas przechodzenia światła przez małe otwory lub szczeliny następuje odchylenie od jego prostoliniowego rozchodzenia się. Dyfrakcja powoduje rozmycie granicy cienia i światła. W przypadku światła monochromatycznego pojawiają się prążki ciemne i jasne, a w przypadku światła wielobarwnego (np. białego) prążki mają charakterystyczne zabarwienie.

Interferencją nazywamy nakładanie się wiązek światła prowadzące do wzmocnienia lub osłabienia fali świetlnej. Wzmocnienia przypadają w miejscach, gdzie dwie fale spotykają się w fazach zgodnych, a osłabienia (lub całkowite wygaśnięcia) tam, gdzie fale spotykają się w fazach przeciwnych.

Aby zjawisko interferencji dawało wyżej opisane rezultaty, wiązki światła muszą być spójne (koherentne). Oznacza to, że nakładające się fale muszą mieć stałą w czasie różnicę faz. Z tego powodu w przypadku zwykłych źródeł światła nie obserwuje się obrazu interferencyjnego. Dzieje się tak dlatego, że poszczególne części źródła wysyłają niezależne ciągi fal przesunięte względem siebie w fazie. Różnica faz między takimi falami nie jest stała w czasie i nie mogą one tworzyć obrazów interferencyjnych. Należy jednak podkreślić, że nakładanie się drgań promieniowania świetlnego zachodzi zawsze, tylko w przypadku źródeł naturalnych nie obserwujemy trwałego w czasie efektu tej interferencji.

Zjawiska dyfrakcji i interferencji wykorzystuje się w siatce dyfrakcyjnej, którą stanowi układ równoległych szczelin rozmieszczonych w równych odstępach (rys. 14.1). Stałą siatki d nazywamy odległość środków sąsiednich szczelin:

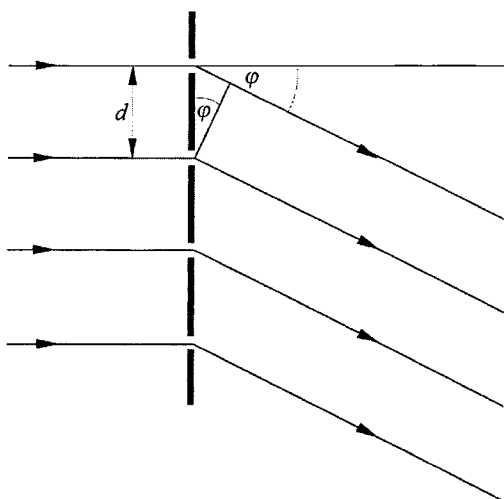
$$d = a + b,$$

gdzie:

a – szerokość szczeliny,

b – odstęp między szczelinami.

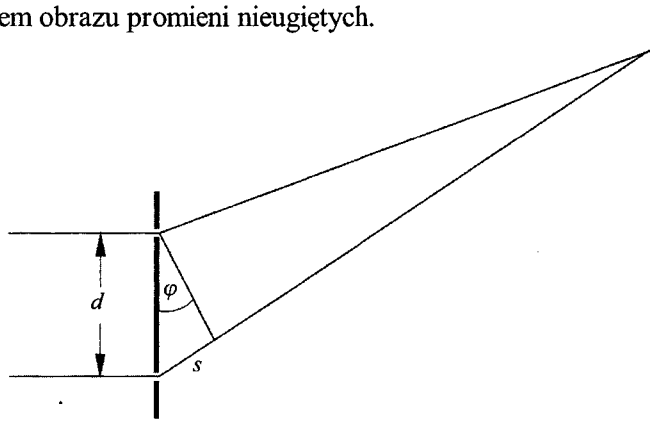
Gdy na siatkę prostopadle do jej powierzchni pada wiązka promieni równoległych, wówczas na ekranie ustawionym po drugiej stronie siatki obserwujemy tzw. wiązkę zerową, która przeszła przez siatkę bez zmiany kierunku, oraz – po obu jej stronach – wiązki światła biegnące pod różnymi kątami do wiązki zero-



Rys. 14.1. Siatka dyfrakcyjna

wej, dające na ekranie charakterystyczne plamki rozmieszczone symetrycznie względem plamki pochodzącej od wiązki nieugiętej.

Jednym ze sposobów wyznaczania długości fali świetlnej jest metoda wykorzystująca ugięcie światła laserowego przez siatkę dyfrakcyjną. Padająca na siatkę wiązka promieni równoległych ulega dyfrakcji, a każda ze szczelin staje się (zgodnie z zasadą Huygensa) źródłem fali kulistej. Ugięte promienie mogą interferować ze sobą, ponieważ są spójne – różnice faz pomiędzy nimi zależą tylko od różnic dróg geometrycznych, nie zaś od czasu. Będą się one wzajemnie wzmacniać, jeżeli różnice dróg dwóch sąsiednich promieni będą równe całkowitej wielokrotności długości fali światła padającego. Na ekranie otrzymamy więc szereg plamek świetlnych odpowiadających różnym rzędom widm, rozmieszczonych symetrycznie względem obrazu promieni nieugiętych.



Rys. 14.2. Ugięcie promieni na dwóch szczelinach

Kąt ugięcia poszczególnych wiązek dyfrakcyjnych znajdziemy, wyznaczając warunek, przy którym promienie wychodzące ze szczelin nawzajem się wzmacniają (rys. 14.2). Warunek wzmocnienia promieni monochromatycznych ugiętych na siatce dyfrakcyjnej ma postać:

$$s = n \cdot \lambda = d \cdot \sin \varphi \quad (14.1)$$

gdzie:

λ – długość fali świetlnej,

d – stała siatki dyfrakcyjnej,

n – rząd widma,

φ – kąt ugięcia.

W przypadku użycia światła białego każda z plamek jest wielobarwna, podobnie jak widmo światła białego. Dzieje się tak dlatego, że każdej barwie światła odpowiada inna długość fali, więc są one odchylane w różnym stopniu. Zatem przy użyciu światła białego w miejscach prążków kolejnych rzędów uzyskamy obraz w postaci układu odpowiadających im kolorowych widm.

Ważną cechą siatki dyfrakcyjnej jest jej zdolność rozdzielcza. Przyjmuje się, że dwie linie widmowe o długościach fal λ i $\lambda + \Delta\lambda$ można rozróżnić, gdy kąty, dla których występują odpowiadające im maksima i minima dyfrakcyjne, są takie, że maksimum dla fali o długości $\lambda + \Delta\lambda$ występuje dla tego samego kąta co pierwsze minimum dla fali o długości λ . Można udowodnić, że zdolność rozdzielcza siatki R jest iloczynem całkowitej liczby szczelin i rzędu widma dyfrakcyjnego:

$$R = mN,$$

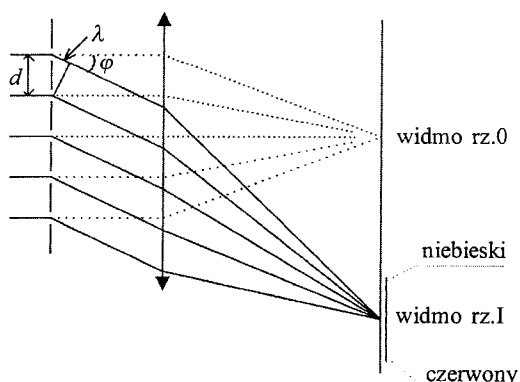
gdzie:

m – rząd widma,

N – całkowita liczba szczelin siatki.

Ugięcie światła jest w pewnych przypadkach niekorzystne. Na przykład ogranicza zdolność rozdzielczą przyrządów optycznych. Zjawiska dyfrakcji i interferencji bywają również korzystne. Przez mikroskop na przykład oglądamy przedmioty oświetlone od dołu. Są one tak cienkie, że w przybliżeniu możemy je traktować jako siatki dyfrakcyjne o skomplikowanym układzie szczelin. Jakość obrazu przedmiotu oglądanego przez mikroskop zależy od liczby interferujących wiązek ugiętych przez obiekt.

Otrzymywanie prążków interferencyjnych za pomocą siatki dyfrakcyjnej przedstawia rys. 14.3. Użycie soczewki wstawionej za siatką dyfrakcyjną nie jest konieczne, ale pozwala otrzymać prążki interferencyjne w określonej odległości od siatki – w płaszczyźnie ogniskowej soczewki. W przypadku użycia światła monochromatycznego otrzymamy wówczas ostre prążki interferencyjne różnych rzędów, a w przypadku światła białego tylko prążek zerowy zachowa swoją postać, natomiast prążki kolejnych rzędów dadzą barwne widma.



Rys. 14.3. Widmo otrzymane za pomocą siatki dyfrakcyjnej

Siatki dyfrakcyjne znajdują zastosowanie w wielu przyrządach optycznych, przede wszystkim w spektrografach i spektrometrach. Istnieje pewna różnica między widmem światła białego otrzymanym za pomocą pryzmatu a widmem poszczególnych wiązek ugiętych otrzymanym za pomocą siatki dyfrakcyjnej. Ze wzoru (14.1) wynika, że kąt ugięcia φ jest większy dla fal dłuższych i mniejszy dla fal krótszych. Zatem w poszczególnej wiązce ugiętej światła białego bliżej osi optycznej znajduje się prążek fioletowy, odwrotnie niż w pryzmacie. Ponadto widmo światła białego otrzymane za pomocą siatki dyfrakcyjnej jest niemal liniowe (jednakowym przyrostom kąta φ odpowiadają jednakowe przyrosty długości fali). Fioletowy koniec widma otrzymanego za pomocą pryzmatu jest bardziej rozciągnięty niż koniec czerwony (jest to wada spektrografów pryzmatycznych).

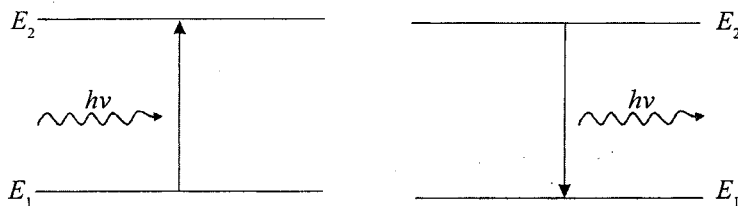
Laser

Z wymienionych wcześniej przyczyn we wszystkich doświadczeniach z efektami interferencyjnymi należy używać światła spójnego, zwanego również koherentnym. Rozciągłymi źródłami światła spójnego są lasery. Nazwa „laser” to akronim utworzony z pierwszych liter słów *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, które tłumaczymy „wzmocnienie światła przez wymuszoną emisję promieniowania”. Lasery przetwarzają różne rodzaje energii w energię spójnego promieniowania zakresu optycznego.

Laser, niezależnie od typu przetwarzanej energii, składa się z trzech podstawowych elementów: a) układu pompującego, czyli urządzenia dostarczającego energię do przetworzenia, b) ośrodka aktywnego, absorbującego dostarczaną energię, którą przetwarza na promieniowanie spójne, c) rezonatora będącego układem realizującym niezbędne sprzężenie zwrotne (w praktyce stosuje się wielowarstwowe lustra dielektryczne).

Podstawę działania laserów stanowi proces emisji fotonów wymuszonej przez wzbudzone układy kwantowe w stanach metastabilnych (stanach o długim cza-

sie życia). Układ taki (atom, molekula, ciało stałe) wśród stanów energetycznych ma dwa poziomy – wyższy o energii E_2 i niższy o energii E_1 , między którymi możliwe jest przejście promieniste (rys. 14.4).



Rys. 14.4. Pochłanianie i emisja promieniowania

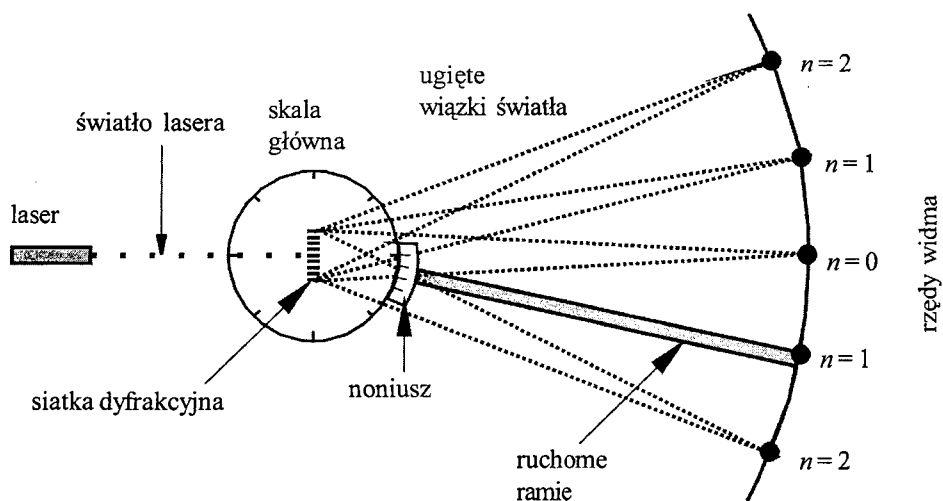
Gdy atom znajduje się w niższym stanie energetycznym E_1 , to może zająć tzw. rezonansowe pochłanianie fotonu z towarzyszącym mu przejściem elektronu z poziomu E_1 do E_2 . Dochodzi do niego wówczas, gdy $h\nu = E_2 - E_1$. W warunkach równowagi termodynamicznej przeważa pochłanianie energii. Emisja będzie przeważać wtedy, gdy więcej atomów znajdzie się w wyższym niż w niższym stanie energetycznym.

Sytuacja taka, zwana inwersją obsadzeń, jest podstawą działania laserów. Inwersję, czyli odwrócenie stanu obsadzeń, osiąga się, oświetlając z zewnątrz substancję roboczą lasera (zwykle światłem impulsowym). Jest to tzw. pompowanie optyczne. Cząstkami wzbudzonymi do wybranych energetycznych stanów wzbudzonych mogą być atomy gazów szlachetnych (lasery gazowe), jony metali przejściowych w ciałach stałych (np. laser rubinowy) lub elektrony w półprzewodnikach (lasery półprzewodnikowe). W wyniku wielokrotnych odbić w układzie dwóch równoległych lusterek dielektrycznych światło przebywa w laserze bardzo długą drogę. To powoduje, że pojedynczy foton może wywołać emisję wymuszoną w bardzo wielkiej liczbie atomów. W tych warunkach może się rozwinąć lawina fotonowa, zwana „akcją laserową”, stanowiąca istotę działania lasera. Następuje gwałtowne przejście z wyższego stanu energetycznego na niższy, czemu towarzyszy intensywna emisja promieniowania. Światło wysyłane przez laser cechuje duża spójność i monochromatyczność, a ponadto jest ono skolimowane (równoległa wiązka), co zapewnia uzyskanie dużej gęstości mocy emitowanego promieniowania.

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie długości fali świetlnej emitowanej przez laser półprzewodnikowy. Schemat zestawu pomiarowego przedstawia rys. 14.5.

1. Włączyć laser.
2. Ustawić ekran tak, aby obraz utworzony przez promienie nieugięte leżał na pionowej kresce narysowanej na ekranie.



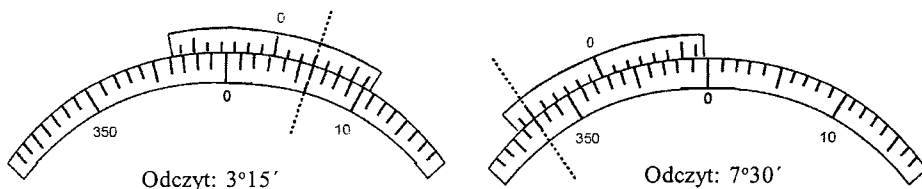
Rys. 14.5. Schemat układu pomiarowego

- Odczytać kąt (jedna podziałka noniusza odpowiada $5'$).
- Powtórzyć czynności podane w punktach 2 i 3 kolejno dla widm wszystkich rzędów ($n = 1, 2, 3, 4$). Pomiary przeprowadzić dla każdej pary symetrycznie położonych obrazów.
- Dla każdego rzędu widna zapisać wartość kąta ugięcia. Dla tych wartości ze wzoru (14.1) obliczyć długość fali w nanometrach dla każdego widna. Stała siatki ma 200 rys na 1 mm, czyli $d = 5 \mu\text{m} = 5000 \text{ nm}$. Wyniki zestawzić w tabelce:

Rząd widna	4	3	2	1	1	2	3	4
Wartość kąta ugięcia								
Długość fali (nm)								

- Wyznaczyć długość fali świetlnej emitowanej przez używany laser jako średnią z długości fal obliczonych dla poszczególnych rzędów.

Uwaga: Skala kątowa tarczy podzielona jest na 360° . Jedna działka tarczy odpowiada 1° czyli $60'$, a 11 działek tarczy odpowiada 12 działkom noniusza. Różnica między działkami obu skal jest równa $1/12$ z 60 , czyli wynosi $5'$. Dokładność wskazań noniusza wynosi zatem $5'$ (rys. 14.6).



Rys. 14.6. Przykład odczytów na skali kątowej

Rachunek niepewności

Niepewność dla pojedynczego pomiaru długości l fali obliczymy ze wzoru:

$$u_c(\lambda) = \sqrt{\left(\frac{d}{n} \cdot \cos \varphi\right)^2 \cdot (u_B(\varphi))^2} = \frac{d}{n} \cdot \cos \varphi \cdot u_B(\varphi),$$

gdzie:

$$u_B(\varphi) = 0,05^\circ.$$

Niepewność rozszerzona:

$$U(\lambda) = k \cdot u_c(\lambda),$$

gdzie współczynnik rozszerzenia $k = 2$,

lub:

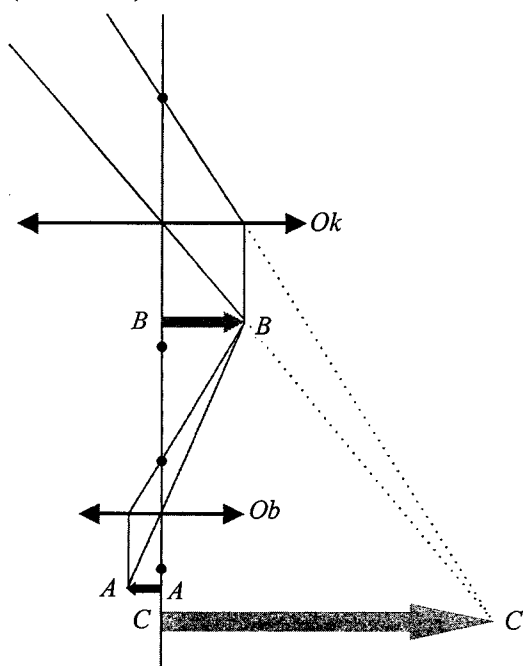
dla ośmiu obliczonych wartości λ obliczyć wartość średnią $\bar{\lambda}$ oraz niepewność $u(\bar{\lambda})$, stosując metodę statystyczną opartą na wyliczeniu odchylenia standardowego serii pomiarów.

Pytania kontrolne

1. Co nazywamy interferencją światła?
2. Co nazywamy dyfrakcją światła?
3. Co to jest siatka dyfrakcyjna?
4. Omów otrzymywanie widma za pomocą siatki dyfrakcyjnej.
5. Jak określamy zdolność rozdzielczą siatki dyfrakcyjnej?

15. Pomiar małych odległości za pomocą mikroskopu

Mikroskop jest przyrządem optycznym służącym do obserwacji szczegółów blisko położonego przedmiotu w dużym powiększeniu. Składa się z dwóch układów soczewek skupiających (rys. 15.1), zwanych *obiektywem* i *okulem*, ustawionych w odległości l równej długości tubusa mikroskopu. Przedmiot AA ustawia się przed obiektywem w odległości nieco większej niż jego odległość ogniskowa f_1 . Obiektyw daje obraz przedmiotu BB , który jest rzeczywisty, odwrócony i powiększony. Obraz ten powstaje między okulem a jego ogniskiem. Okular spełnia funkcję lupy, tworząc obraz CC , który jest w stosunku do obrazu BB pozorny i powiększony. Wzajemne położenie okularu i obiektywu powinno być tak dobrane, aby obraz CC znajdował się w odległości dobrego widzenia d (ok. 25 cm) od oka.



Rys. 15.1. Schemat biegu promieni w mikroskopie

W przybliżeniu można przyjąć, że powiększenie obiektywu $P_1 = l/f_1$, a powiększenie okularu $P_2 = d/f_2$. Całkowite powiększenie P mikroskopu jest iloczynem powiększenia obiektywu i okularu:

$$P = P_1 P_2 = \frac{ld}{f_1 f_2} \quad (15.1)$$

gdzie:

l – długość tubusa mikroskopu,

d – odległość dobrego widzenia,

f_1 – ogniskowa obiektywu,

f_2 – ogniskowa okularu.

Od mikroskopu oczekuje się, aby w obrazie oglądanego przedmiotu nawet najmniejsze odległości były rozpoznawane jako odstępy wyraźnie zaznaczonych punktów.

Nawet najstaranniej wykonane obiektywy i okulary, usuwające wady obrazów soczewkowych, posiadają ograniczoną *zdolność rozdzielczą*, tzn. pozwalają na rozróżnienie tylko określonej, minimalnej odległości d_{\min} dwu punktów przedmiotu. Ta minimalna odległość stanowi miarę zdolności rozdzielczej mikroskopu. Przyczyną ograniczenia tej zdolności jest falowa natura światła, która powoduje jego uginanie na fragmentach oglądanego przedmiotu. Można udowodnić, że zdolność rozdzielcza mikroskopu dana jest wyrażeniem:

$$d_{\min} = \frac{\lambda}{\sin \varphi} \quad (15.2)$$

gdzie:

λ – długość fali w powietrzu,

φ – kąt połówkowy stożka światła wchodzącego do obiektywu.

Jeżeli między obiektyw i obserwowany przedmiot wprowadzimy ośrodek (ciecz *immersyjną*, którą najczęściej jest olej cedrowy) o współczynniku załamania n względem powietrza, to do wzoru (15.2) zamiast λ należy wprowadzić zmienioną długość fali $\lambda_0 = \lambda/n$; otrzymamy wówczas:

$$d_{\min} = \frac{\lambda}{n \sin \varphi} \quad (15.3)$$

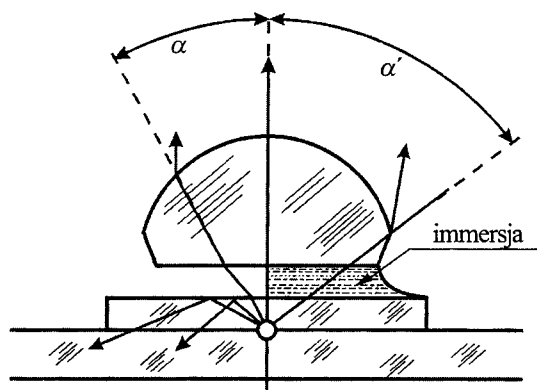
O zdolności rozdzielczej mikroskopu decyduje wartość mianownika wyrażenia (15.3), czyli:

$$A = n \sin \varphi \quad (15.4)$$

zwana *aperturą numeryczną obiektywu*. Kąt 2φ nazywany jest kątem otwarcia obiektywu; jego wartość maksymalna (wyidealizowana) $2\varphi = 180^\circ$, z czego wynika, że maksymalna zdolność rozdzielcza mikroskopu wynosi $d_{\min} = \lambda/n$.

Zastosowanie immersji olejowej sprawia, że kąt połówkowy stożka światła wchodzącego do obiektywu (rys. 15.2) jest większy niż w przypadku obiektywu

„suchego” (w którym część promieni ulega całkowitemu wewnętrznemu odbiciu w płytce przykrywającej preparat).



Rys. 15.2. Kąt połówkowy stożka światła dla obiektywu „suchego” (z lewej) i obiektywu z immersją olejową (z prawej)

Użyteczne powiększenie mikroskopu jest około 1000 razy większe niż apertura numeryczna. Praktycznie uzyskuje się powiększenia od 500 do 1000 razy, co pozwala na rozróżnianie szczegółów wielkości około $0,3\ \mu\text{m}$. Bardzo dobre mikroskopy, przy zastosowaniu cieczy immersyjnych, pozwalają na zwiększenie powiększenia do około 2000 razy.

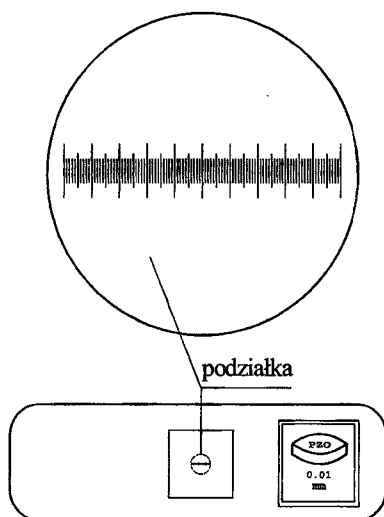
Posługując się okulem o wyższej mocy optycznej (krótszej ogniskowej) lub rzutując obraz na ekran, możemy wyjść poza dowolną granicę użytecznego powiększenia. Uzyskamy wprawdzie dzięki temu większy obraz, ale nie zwiększymy zdolności rozpoznawczych mikroskopu, nie zobaczymy większej liczby szczegółów. Posługując się falami świetlnymi, nie możemy bowiem rozpoznać szczegółów znacznie mniejszych od długości użytych fal świetlnych. Ograniczenie zdolności rozdzielczej mikroskopu wynika również z wad optycznych, których całkowicie nie można wyeliminować. Większe zdolności rozdzielcze uzyskuje się, stosując mikroskopy elektronowe, w których długość fali de Broglie’a dla elektronów jest około 10 razy mniejsza niż długość fali świetlnej.

Zastosowanie mikroskopu do pomiaru małych odległości

Do mierzenia małych odcinków używa się specjalnego okularu mikrometrycznego, który w płaszczyźnie pierwszego, rzeczywistego obrazu ma podziałkę narysowaną na płytce szklanej, tzw. *skalę okularu*, oraz krzyż z nitek pajęcznych i bisektor (dwie równoległe kreski). W mikroskopie widać powiększony obraz małego odcinka oraz obraz podziałek skali, krzyż z nitek pajęcznych i bisektor.

Okular mikrometryczny należy zamocować w tubusie mikroskopu. Pomiar długości małego odcinka wymaga wyznaczenia powiększenia obiektywu. O wyborze obiektywu decyduje powiększenie konieczne do pomiaru badanego przedmiotu.

Pomiar powiększenia obiektywu należy przeprowadzać po każdorazowej zmianie obiektywu lub zmianie położenia okularu. W tym celu na stoliku mikroskopu umieszcza się płytkę wzorcową z nakreśloną na szkłe podziałką mikrometryczną, której kreski znajdują się w odległości 0,01 mm. Podziałka ta podobna jest do normalnej skali milimetrowej – co 10 małych podziałek znajduje się dłuższa kreska (rys. 15.3). Odległość między sąsiednimi długimi kreskami jest zatem równa 0,1 mm.



Rys. 15.3. Płytki wzorcowy

Obrotem pokrętki ruchu zgrubnego i drobnego mikroskopu wprowadza się w pole widzenia okularu mikrometrycznego obraz podziałki płytki wzorcowej. Razem z krzyżem z nici pajęczych oraz bisektorem powinien on być widoczny w okularze mikroskopu. Następnie pokrętkami krzyżowego ruchu stolika i obrotem okularu należy ustawić kreski obrazu podziałki płytki wzorcowej tak, aby ich końce leżały na prostej wyznaczonej przez środek krzyża w zakresie całego przesuwu płytki wzorcowej. Zapewnia to dostateczną prostopadłość kresek obrazu podziałki płytki wzorcowej do kierunku przesuwu środka krzyża, spełniającego rolę wskaźnika.

Kiedy te warunki zostaną spełnione, należy zmierzyć okulem mikrometrycznym odległość dwóch dowolnych kresek płytki wzorcowej. Znając ich rzeczywistą odległość (0,01 mm), można wyznaczyć dokładną wartość powiększenia

obiektywu. W tym celu należy dokonać dwóch odczytów. Obrotem bębna mikrometrycznego nastawiamy środek krzyża na jedną z kresk obrazu podziałki płytki wzorcowej i odczytujemy wskazanie. W okularze przyrządu bisektor wskazuje całkowitą liczbę milimetrów, a kreska na bębnie mikrometrycznym – dziesiętne i setne części milimetra. Następnie obrotem bębna mikrometrycznego przesuwamy wskaźnik na inną kreskę i ponownie dokonujemy odczytu. Różnica obu odczytów wyraża odległość obrazów mierzonych kresk. Wiedząc, że odległość rzeczywista dwóch sąsiednich kresk podziałki płytki wzorcowej wynosi 0,01 mm, znając liczbę działek zawartych między dwoma mierzonymi kreskami oraz odległość mierzonych kresk w płaszczyźnie okularu, możemy wyznaczyć powiększenie obiektywu mikroskopowego. Przy pomiarze należy wykorzystać środkowe działki milimetrowej skali okularu.

Powiększenie obiektywu wyraża się zależnością:

$$P = \frac{L_2 - L_1}{n \cdot d} \quad (15.5)$$

gdzie:

L_1, L_2 – odczyt w mm,

d – wartość działki elementarnej płytki wzorcowej (mm),

n – liczba działek między dwoma mierzonymi kreskami.

Przykład

Przykład wyznaczania powiększenia mikroskopu przedstawiono na rys. 15.4 (odczyt I) i rys. 15.5 (odczyt II):

$$L_1 = 1,22 \text{ mm}$$

$$L_2 = 5,75 \text{ mm}$$

$$n = 15$$

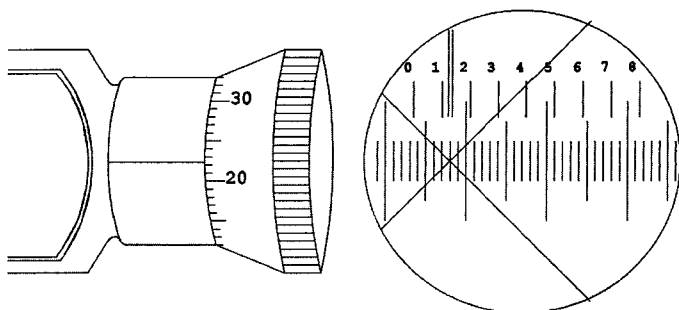
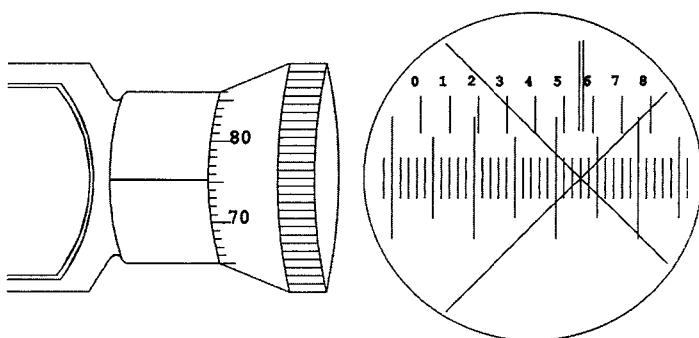
$$d = 0,01 \text{ mm.}$$

Stąd powiększenie obiektywu¹³:

$$P = \frac{L_2 - L_1}{n \cdot d} = \frac{5,75 - 1,22}{15 \cdot 0,01} = 30,2 \text{ (razy)} \quad (15.6)$$

Mając zmierzone powiększenie obiektywu, można przystąpić do pomiarów. Po zdjęciu płytki wzorcowej ze stolika mikroskopu na jej miejsce kładzie się mierzony przedmiot. Pokrętłami ruchu zgrubnego i drobnego mikroskopu oraz pokrętłami krzyżowego ruchu stolika w polu widzenia okularu mikrometrycznego uży-

¹³ Przy zastosowaniu okularu mikrometrycznego płaszczyzna obrazowa obiektywu jest przesunięta, więc obliczone powiększenie obiektywu zazwyczaj nie jest zgodne z powiększeniem podanym na obiektywie mikroskopowym.

Rys. 15.4. Odczyt I ($L_1 = 1,22$ mm)Rys. 15.5. Odczyt II ($L_2 = 5,75$ mm)

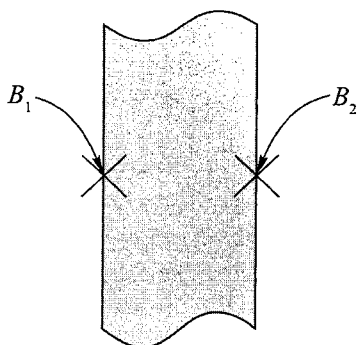
skuje się obraz mierzonego przedmiotu. Obraz ten oraz krzyż z bisektorem w polu widzenia okularu powinny być widoczne bez paralaksy¹⁴.

Analogicznie do pomiaru powiększenia obiektywu dokonujemy dwóch odczytów (rys. 15.6). Nastawiamy wskaźnik najpierw na jeden krańcowy punkt mierzonego przedmiotu, następnie obrotem bębna mikrometrycznego – na drugi, każdorazowo dokonując odczytu. Jeżeli odczyty krańcowych punktów mierzonego przedmiotu A oznaczmy przez B_1 i B_2 , to jego długość dana jest wzorem:

$$A = \frac{B_2 - B_1}{P} \quad (15.7)$$

gdzie P jest uprzednio wyznaczonym powiększeniem obiektywu.

¹⁴ W metrologii, czyli nauce o pomiarach, paralaksa jest zjawiskiem błędnego odczytu wskazania przyrządu pomiarowego, wynikającym z nieodpowiedniego kąta patrzenia człowieka na to urządzenie, skutkiem czego linia wzroku, przechodząc przez element wskazujący (wskazówka w mierniku wychyłowym, słupki cieczy w termometrze cieczowym lub pipiecie miarowej), pada na znajdującą się za nim skalę odczytu w niewłaściwym miejscu. Różnica pomiędzy odczytem rzeczywistym a wartością odczytu poprawnego nazywana jest błędem paralaksy.



Rys. 15.6. Pomiar średnicy włosa, włókna itp.

Wykonanie ćwiczenia

A. Wyznaczenie powiększenia obiektywu

1. Znaleźć ostry obraz skali płytki wzorcowej.
2. Zmierzyć 10 razy odległość między n działkami skali. W tym celu:
 - wybrać możliwie dużą wartość n , np. $n = 30$,
 - ustawić krzyż pajęczy na jednej z działek skali wzorcowej (w celu uniknięcia błędu przy ich liczeniu zaleca się wybierać do pomiaru działki dłuższe) i odczytać położenie L_1 ,
 - przesunąć środek krzyża na n -tą działkę i odczytać jego położenie L_2 .
3. Wyniki pomiarów i obliczeń zapisać w tabelce:

Lp.	L_1 (mm)	L_2 (mm)	$L = L_2 - L_1$ (mm)	\bar{L} (mm)	$\bar{L} - L$ (mm)	$(\bar{L} - L)^2$ (mm) ²
1						
2						
...						
10						
			$\Sigma L = \dots$			
						$\Sigma (\bar{L} - L)^2 = \dots$

4. Obliczyć powiększenie obiektywu:

$$P = \frac{\bar{L}}{n \cdot d} \quad (15.8)$$

B. Pomiar wielkości przedmiotu

1. Zdjąć płytkę wzorcową ze stolika mikroskopu i na jej miejsce położyć mierzony przedmiot (np. włos, włókno, cienki drut). Znaleźć jego ostry obraz.
2. Zmierzyć 5 razy grubość przedmiotu widocznego pod mikroskopem. W tym celu na jednej krawędzi przedmiotu ustawić środek krzyża z nici pajęczych

i odczytać jego położenie B_1 . Przesunąć następnie krzyż na drugą krawędź przedmiotu i odczytać położenie krzyża B_2 . Pomiarów wykonać w różnych miejscach przedmiotu. Wyniki zestawić w tabelce:

Lp.	Pomiar grubości (włosa, włókna itp.)					
	B_1 (mm)	B_2 (mm)	$B = B_2 - B_1 $ (mm)	\bar{B} (mm)	$\bar{B} - B$ (mm)	$(\bar{B} - B)^2$ (mm) ²
1						
2						
...						
5						
			$\Sigma B = \dots$			$\Sigma (\bar{B} - B)^2 = \dots$

3. Obliczyć rzeczywistą grubość przedmiotu:

$$A = \frac{\bar{B}}{p} \quad (15.9)$$

gdzie:

\bar{B} – wielkość obrazu,

P – powiększenie obiektywu.

4. Pomiary powtórzyć dla obiektywu o innym powiększeniu.

Rachunek niepewności

Niepewność $u_c(A)$ pomiaru mierzonego przedmiotu wyliczymy, różniczkując wzór (15.9) po B i P , podnosząc poszczególne wyrażenia do kwadratu, dodając i wyciągając pierwiastek:

$$u_c(A) = \sqrt{\left(\frac{1}{P}\right)^2 \cdot (u_A(B))^2 + \left(\frac{B}{P^2}\right)^2 \cdot (u(P))^2}.$$

Niepewność $u_A(B)$ obliczymy, stosując metodę szacowania niepewności typu A, ponieważ wielkość B została obliczona na podstawie dziesięciu pomiarów:

$$u_A(B) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (\bar{B} - B_i)^2}{n(n-1)}},$$

gdzie:

$n = 10$ pomiarów.

Niepewność powiększenia obiektywu $u(P)$ wyznaczmy, opierając się na prawie przenoszenia niepewności. Zakładamy, że n i d nie są obarczone niepewno-

$$u(P) = \sqrt{\left(\frac{u_A(L)}{n \cdot d}\right)^2} = \frac{u_A(L)}{n \cdot d},$$

ściami.

gdzie:

n – liczba działek skali.

$u_A(L)$ wyznaczmy na podstawie metody szacowania niepewności typu A:

$$u_A(L) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (\bar{L} - L_i)^2}{n(n-1)}},$$

gdzie:

$n = 10$ pomiarów.

Niepewność rozszerzona:

$$U(A) = k \cdot u_c(A),$$

gdzie współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

Pytania kontrolne

1. Narysuj i omów powstawanie obrazu w mikroskopie.
2. Podaj wzór na powiększenie mikroskopu.
3. Podaj i omów wzór na zdolność rozdzielczą mikroskopu.
4. Co to jest apertura numeryczna obiektywu?
5. Omów, jak za pomocą mikroskopu można zmierzyć liniowe wymiary niewielkich przedmiotów.

16. Refraktometria

Refraktometria jest metodą analityczną polegającą na pomiarze współczynników załamania (refrakcji) światła na granicy dwóch różnych ośrodków. Współczynnik załamania danego ciała jest jednym z charakteryzujących je parametrów, podobnie jak gęstość lub temperatura topnienia i wrzenia.

Refraktometria znalazła zastosowanie w analizach biochemicznych i farmaceutycznych oraz w przemyśle i kontroli środków spożywczych (mleka, masła, piwa, wina, soków, miodu itp.). Pomiar współczynnika załamania umożliwia identyfikację substancji, oznaczenie jej czystości oraz stężenia roztworów.

Rozpatrując zagadnienia związane z optyką geometryczną, należy się posługiwać pojęciem *promienia świetlnego*. Przez promień świetlny rozumie się wąską, równoległą wiązkę światła, której oś wyznacza kierunek rozchodzenia się promienia świetlnego.

Do podstawowych praw optyki geometrycznej należą prawa *odbicia* i *załamania światła*:

1. Promienie: padający, odbity i załamany leżą w jednej płaszczyźnie prostopadłej do powierzchni padania.
2. Kąt padania jest równy kątowi odbicia.
3. Stosunek sinusa kąta padania (α) do sinusa kąta załamania (β) jest dla danych dwóch ośrodków i danego rodzaju promieniowania wielkością stałą:

$$n_{21} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \quad (16.1)$$

gdzie:

n_{21} – względny współczynnik załamania ośrodka drugiego względem pierwszego,

n_2 i n_1 – bezwzględne współczynniki załamania ośrodka drugiego i pierwszego.

Zjawisko odbicia i załamania promieni świetlnych przedstawia rys. 16.1.

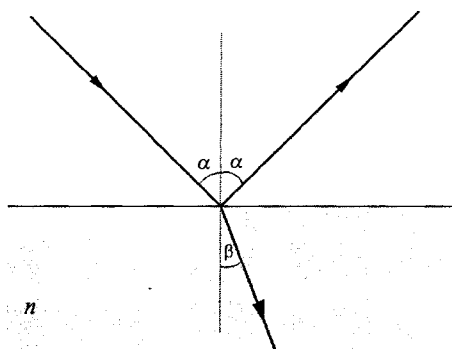
Prawo załamania światła sformułował w 1618 r. Willebrord Snellius i stąd zwane jest prawem Snelliusa. Można udowodnić, że:

$$n_{21} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2} \quad (16.2)$$

gdzie:

v_1 – prędkość światła w pierwszym ośrodku,

v_2 – prędkość światła w drugim ośrodku.



Rys. 16.1. Odbicie i załamanie promieni świetlnych

Jeżeli ośrodkiem pierwszym są próżnia lub powietrze ($v_1 = c$), to $n_{21} = n$ nosi nazwę „bezwzględny współczynnik załamania”. Oznaczając ponadto $v_2 = v$, mamy:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c}{v} \quad (16.3)$$

W próżni prędkość światła jest stała ($c = 3 \cdot 10^8$ m/s) i nie zależy od długości fali. W ośrodkach materialnych prędkość rozchodzenia się światła, a więc i współczynnik załamania, uzależnione są od długości fali.

W związku z tym przy przejściu światła przez granicę dwóch ośrodków następuje nie tylko jego załamanie, ale i rozszczepienie. W tablicach fizycznych podawane są bezwzględne współczynniki załamania światła o długości fali $\lambda = 589$ nm, odpowiadającej żółtej linii sodu. Dla wybranych ciał bezwzględne współczynniki załamania podano w tabeli 16.1.

Tab. 16.1. Bezwzględne współczynniki załamania dla wybranych ciał

Ośrodek	Współczynnik załamania (n)
powietrze	1,0003
woda	1,333
szkło okularowe (<i>crown</i>)	1,523
szkło ołowiowe (<i>flint</i>), lekkie	1,609
balsam kanadyjski	1,515
diamant	2,417

Zależność między współczynnikiem załamania, gęstością substancji i ciężarem cząsteczkowym wiąże pojęcie tzw. refrakcji właściwej (r_w) i refrakcji molarowej (R_M), wprowadzone przez Lorentza–Lorentza

$$r_w = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$$

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$
(16.4)

gdzie:

n – współczynnik refrakcji,

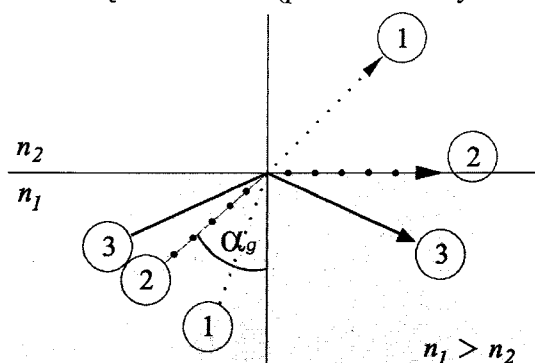
ρ – gęstość,

M – ciężar cząsteczkowy.

Podczas gdy współczynnik załamania jest wielkością niemianowaną, refrakcję molową wyraża się w cm^3 , a jej wartość jest niezależna od temperatury, ciśnienia i stanu skupienia.

Całkowite wewnętrzne odbicie

Światło przechodzące ze środowiska o większej gęstości optycznej (większym współczynniku n) do środowiska o mniejszej gęstości optycznej ulega załamaniu pod kątem większym od kąta padania (rys. 16.2). Kąt padania, dla którego kąt załamania równa się 90° (promień 2 na rys. 16.2), nazywa się kątem granicznym (α_g). W przypadku kątów padania większych od kąta granicznego światło nie ulega załamaniu (nie przechodzi do ośrodka rzadszego), lecz następuje jego całkowite wewnętrzne odbicie (promień 3 na rys. 16.2).



Rys. 16.2. Zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia

Aby wystąpiło zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia, muszą być spełnione następujące warunki:

1. Promień światła, przechodząc przez ośrodek optycznie gęstszy, musi padać na granicę z ośrodkiem optycznie rzadszym.
2. Kąt padania musi być większy od kąta granicznego.

Jeżeli ośrodkiem optycznie rzadszym są próżnia lub powietrze (przyjmujemy wówczas $n_2 = 1$ i $n_1 = n$), to dla promienia padającego pod kątem granicznym:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{1}{n} = \frac{\sin \alpha_g}{\sin 90^\circ},$$

skąd:

$$n = \frac{1}{\sin \alpha_g} \quad (16.5)$$

Ze wzoru (16.5) wynika, że wartość współczynnika n jest funkcją kąta granicznego ($n = f(\alpha_g)$). Pomiar kąta całkowitego wewnętrznego odbicia jest podstawą działania refraktometru – przyrządu do pomiaru współczynników załamania cieczy.

Całkowite wewnętrzne odbicie znajduje liczne zastosowania techniczne. Dzięki niemu światło można przesyłać światłowodami na znaczne odległości. Zjawisko to wykorzystywane jest w wielu przyrządach optycznych do zmiany kierunku biegu promieni świetlnych. Powierzchnie, od których promienie się odbijają, nie muszą być posrebrzane, konieczne jest spełnienie warunków całkowitego wewnętrznego odbicia.

Dyspersja

Omawiając załamanie światła, zakładaliśmy, że mamy do czynienia ze światłem o jednej długości fali, czyli światłem monochromatycznym. Prędkość światła w ośrodku materialnym zależy od długości fali, co sprawia, że kąt załamania światła jest różny dla poszczególnych długości fal. Promień światła białego, przechodząc z ośrodka jednego do drugiego, ulega rozszczepieniu.

Rozszczepienie światła będące wynikiem zależności współczynnika załamania od długości fali nazywamy *dyspersją*. Załamanie światła i dyspersja nie pozostają ze sobą w żadnym prostym stosunku. Pewne materiały mają duży współczynnik załamania i małą dyspersję; inne na odwrót. Pozwala to budować układy optyczne o z góry zadanych właściwościach.

Dyspersję substancji definiuje się jako różnicę $n_2 - n_1$, gdzie n_2 i n_1 to współczynniki załamania dla długości fal λ_2 i λ_1 , przy czym $\lambda_2 < \lambda_1$. W celu porównania dyspersji różnych materiałów dyspersję odnosi się do trzech dobrze określonych długości fal linii Fraunhofera: niebieskiej linii F , $\lambda = 486$ nm, określającej współczynnik załamania n_F ; żółtych linii D sodu, $\lambda = 589$ nm, określających n_D , oraz czerwonej linii C , $\lambda = 656$ nm, określającej n_C . Dyspersja średnia to:

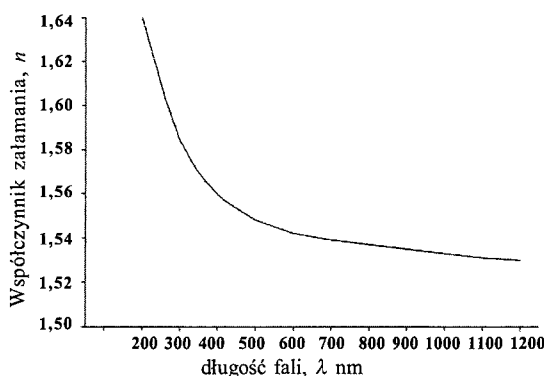
$$D = n_F - n_C \quad (16.6)$$

Stosunek dyspersji średniej do refrakcji ($n_D - 1$) zwany jest dyspersją względną:

$$\Delta = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1} \quad (16.7)$$

Typowe wartości Δ to 1/50 dla szkła koronowego, które ma małą dyspersję, i 1/30 dla szkła flintowego, które cechuje się dużą dyspersją. Odwrotność $1/\Delta = \nu$ zwana jest liczbą Abbego.

Dyspersja normalna. Współczynnik załamania światła niebieskiego jest większy niż światła czerwonego. Zależność współczynnika załamania od długości fali nie jest jednak jednakowa dla wszystkich materiałów. Rysunek 16.3 przedstawia krzywą dyspersji kwarcu – jest to typowy przykład zależności współczynnika załamania od długości fali. Współczynnik załamania wzrasta, gdy zmniejsza się długość fali, przy czym szybkość tego wzrostu jest większa dla fal krótszych. Innymi słowy, nachylenie krzywej $dn/d\lambda$ rośnie w kierunku fal krótszych, co powoduje, że w widmie utworzonym przez pryzmat niebieski koniec widma jest bardziej rozciągnięty niż koniec czerwony (jest to wada spektrografów pryzmatycznych).



Rys. 16.3. Wykres dyspersji normalnej

Jeżeli zależność n od λ jest krzywą ciągłą, jak na rys. 16.3, to dyspersję nazywamy normalną. Równanie takiej krzywej przedstawił Cauchy, jego skrócona postać to:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (16.8)$$

gdzie:

n – współczynnik załamania,

λ – długość fali,

A i B – stałe charakterystyczne dla poszczególnych substancji.

Znając n dla dwóch długości fali, można napisać dwa równania, z których oblicza się A i B .

Różniczkując równanie Cauchy'ego względem λ , otrzymamy:

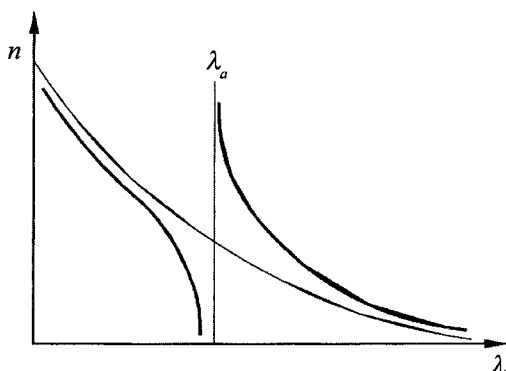
$$\frac{dn}{d\lambda} = -\frac{2B}{\lambda^3} \quad (16.9)$$

Równanie to pokazuje, że dyspersja zmienia się odwrotnie proporcjonalnie do trzeciej potęgi długości fali. Na przykład dla 400 nm jest około osiem razy większa niż dla 800 nm.

Współczynnik załamania jest również funkcją stanu fizycznego danego materiału, głównie temperatury. Zmiany współczynnika n wraz z temperaturą noszą nazwę *dyspersji temperaturowej*. Na ogół zmniejsza się on, gdy wzrasta temperatura ciała.

Dyspersja anomalna. Substancje bezbarwne, takie jak woda lub szkło, w zakresie widzialnym mają dyspersję normalną. Gdy jednak w materiale dla pewnych długości fal występuje absorpcja, krzywa dyspersji nie jest ciągła. Mamy wówczas do czynienia z tzw. dyspersją anomalną. Jeśli na przykład maksimum absorpcji występuje dla długości fali λ_a , krzywa dyspersji przebiega wzdłuż linii ciągłych (rys. 16.4) i dla λ_a jest nieokreślona.

Substancja może mieć wiele pasm absorpcji i wówczas każde z nich daje na wykresie n od λ nieciągłość jak na rys. 16.4. Gdy krzywą absorpcji¹⁵ wykreślimy w funkcji długości fali: $A = f(\lambda)$, maksimum absorpcji przypadnie dla długości fali λ_a , dla której występuje nieciągłość współczynnika załamania światła.



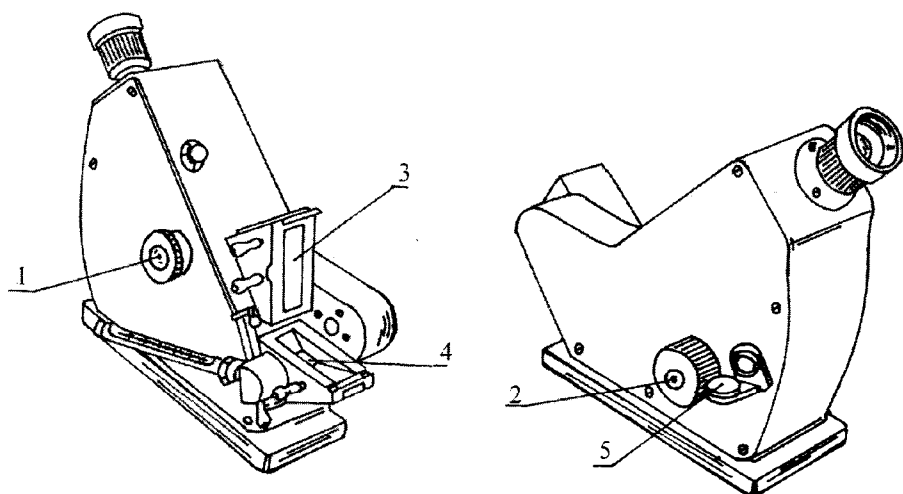
Rys. 16.4. Wykres dyspersji anomalnej

Określenia „dyspersja normalna” i „dyspersja anomalna” mają znaczenie jedynie umowne. Gdy uwzględnimy nadfiolet i podczerwień, każda substancja będzie miała gdzieś w widmie absorpcję, a tym samym i anomalną dyspersję.

¹⁵ Definicja absorpcji będzie wyjaśniona w rozdziale 17.

Refraktometr Abbego

Najczęściej stosowanym przyrządem do pomiaru współczynników załamania jest refraktometr Abbego (rys. 16.5).



Rys. 16.5. Refraktometr Abbego

1 – pokrętko ze skalą do pomiaru dyspersji (usuwa zabarwienie linii granicznej pola jasnego i ciemnego), 2 – pokrętko do przesuwania linii granicznej pola jasnego i ciemnego, 3 – pryzmat nakrywkowy, 4 – pryzmat stały z poziomo ustawioną płaszczyzną, na którą nakłada się badaną ciecz, 5 – zwierciadełko oświetlające skalę.

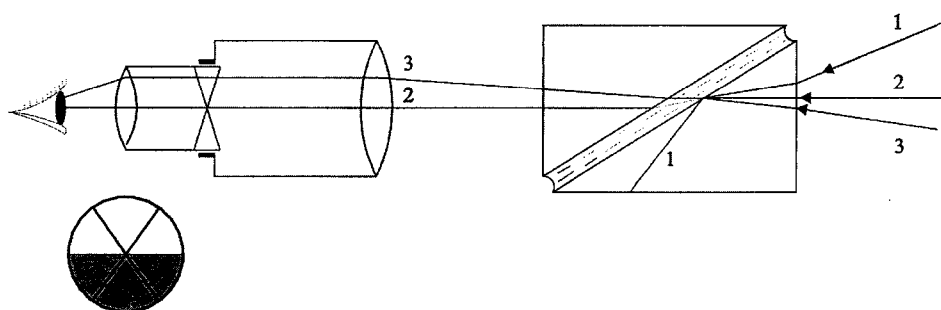
Zasadniczą częścią refraktometru Abbego są dwa pryzmaty ze szkła flintowego (posiada ono duży współczynnik załamania, $n = 1,7$). Pryzmaty te są odchylane w celu umożliwienia wprowadzenia między nie warstewki badanej cieczy.

Zasadę działania refraktometru ilustruje rys. 16.6. Na pryzmaty kieruje się wiązkę światła, która przechodzi przez szkło pryzmatu i natrafia na ściankę, do której przylega płasko-równoległa warstwa badanej cieczy.

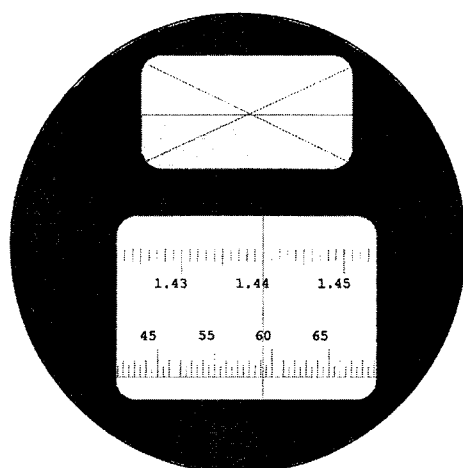
Część promieni, które padają pod kątem większym od kąta granicznego, ulega całkowitemu wewnętrznemu odbiciu (promień (1) na rys. 16.6) i pochłonięciu przez ciemne ścianki obudowy pryzmatu. Podobnie światło padające pod kątem granicznym α_g (promień niezaznaczony na rys. 16.6) nie dociera do drugiego pryzmatu, lecz jest pochłaniane przez ścianki obudowy pryzmatu.

Promienie, których kąt padania jest mniejszy od α_g , przechodzą przez warstewkę cieczy i po dwukrotnym załamaniu na powierzchniach ścianek drugiego

pryzmatu opuszczają go, uzyskując pierwotny kierunek biegu (promienie (2) i (3) na rys. 16.6). W ten sposób pole widzenia lunetki zostaje podzielone na część jasną u góry i ciemną na dole. Obracając pokrętkę (2) (rys. 16.5), sprowadza się granicę pola jasnego i ciemnego na punkt przecięcia krzyża z nici pajęczych (środek pola widzenia lunetki). Z ruchem pryzmatów sprzężony jest przesuw ruchomej skali, na której można odczytać bezpośrednio wartość bezwzględnego współczynnika załamania badanej cieczy. Widoczna w okularze druga podziałka (poniżej pierwszej) podaje procentową zawartość cukru w roztworze wodnym (rys. 16.7). Uniwersalny refraktometr Abbego pozwala na użycie światła białego zamiast monochromatycznego. Dzięki układowi kompensacyjnemu, niezależnie od używanego światła, odczyt na skali jest współczynnikiem załamania dla żółtej linii sodu (n_D). Kompensator tworzą dwa potrójne pryzmaty zbudowane z dwójakiego rodzaju szkła (o różnym współczynniku załamania).



Rys. 16.6. Bieg promieni w refraktrometrze Abbego



Rys. 16.7. Pole widzenia w okularze refraktometru

Podczas precyzyjnych pomiarów należy termostatować pryzmaty i badaną ciecz, ponieważ wartość współczynnika załamania jest zależna od temperatury. W tablicach podaje się zwykle wartości n mierzone w 20°C, przy użyciu światła sodowego.

Za pomocą refraktometru Abbego można mierzyć bezwzględne współczynniki załamania światła z dokładnością do 0,0005. Ograniczeniem stosowności tego przyrządu jest możliwość pomiaru jedynie współczynników załamania mniejszych od współczynnika załamania materiału, z którego są wykonane pryzmaty (w przeciwnym razie nie wystąpi zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia będące podstawą działania tego przyrządu).

Aby dokonać pomiaru współczynnika załamania, należy odsłonić okienko oświetlające i odchylić pryzmat nakrywkowy (górny), a następnie oczyścić powierzchnię pryzmatów miękką ściereczką zwilżoną spirytusem. Na powierzchnię pomiarową pryzmatu dolnego (4) (rys. 16.5) nanosimy kilka kropel badanej cieczy i równomiernie rozprowadzamy je po całej powierzchni. Powoli opuszczamy pryzmat nakrywkowy, dociskając go do płaszczyzny pomiarowej. Badana ciecz powinna tworzyć między powierzchniami pryzmatów cienką, płasko-równoległą warstwę.

Na okienko pryzmatu górnego kierujemy strumień światła. Za pomocą pokręteł (1) i (2) (rys. 16.5) należy uzyskać ostre i bezbarwne rozgraniczenie jasnego i ciemnego tła w polu widzenia okularu. Pokrętelem (2) sprowadzamy linię graniczną dokładnie na środek krzyża i odczytujemy współczynnik załamania. Płaskie zwierciadło (5) trzeba ustawić tak, aby podziałka była jasno oświetlona. Współczynnik załamania cieczy ciemno zabarwionych (silnie pochłaniających światło) należy mierzyć w świetle odbitym. Wówczas zamyka się okienko oświetlające pryzmat górny, a odchyła zwierciadło w pryzmacie dolnym i oświetla znajdujący się tam otwór.

Sporządzanie roztworów

Sporządzając kolejno coraz to bardziej rozcieńczone roztwory, posługujemy się przedstawionym niżej wzorem. Wartość stężenia początkowego ustalamy z asystentem prowadzącym ćwiczenie. Następnie dodajemy do roztworu ściśle określone ilości rozpuszczalnika i otrzymujemy roztwory o mniejszym stężeniu. Ilość ciała rozpuszczonego m_1 pozostaje niezmienną. Załóżmy, że stężenie początkowe wynosi c_1 , a masa rozpuszczalnika m_2 . Mamy wówczas:

$$c_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}.$$

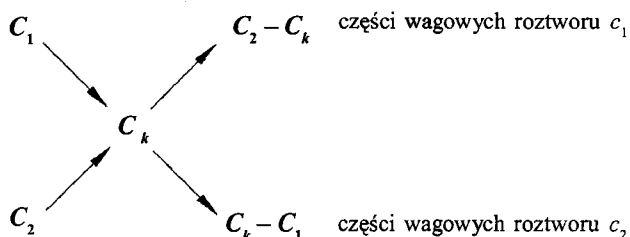
Stężenie mniejsze:

$$c_2 = \frac{m_1}{m_1 + (m_2 + \Delta m_2)}.$$

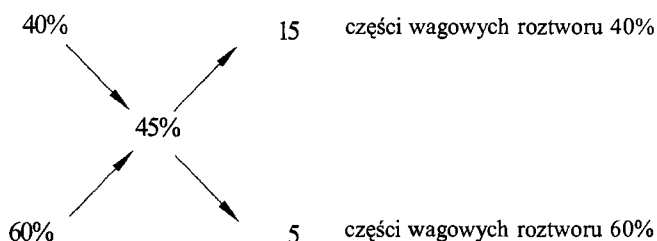
Stąd:

$$\Delta m_2 = (m_1 + m_2) \left(\frac{c_1}{c_2} - 1 \right).$$

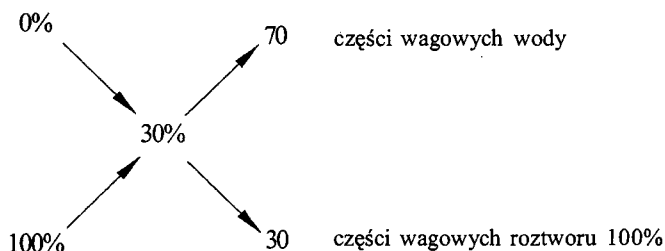
Inną metodą sporządzania roztworów o określonym stężeniu jest tzw. krzyż rozcieńczeń. Stosujemy ją wtedy, gdy mamy już wykonane roztwory, np. o stężeniach c_1 i c_2 , i chcemy sporządzić roztwór o stężeniu c_k . Jeżeli $c_1 < c_2$, wówczas można wykonać roztwory o stężeniach z przedziału $c_1 \leq c_k \leq c_2$, według następującego schematu:



Zawsze odejmujemy „na krzyż” od stężenia większego stężenie mniejsze. Niech np. $c_1 = 40\%$, a $c_2 = 60\%$. Chcemy otrzymać roztwór o stężeniu $c_k = 45\%$. Po narysowaniu krzyża rozcieńczeń mamy:



Bywa, że roztwór, który traktujemy jako 100%, chcemy rozcieńczyć rozpuszczalnikiem (np. wodą), aby otrzymać roztwory o mniejszych stężeniach. Niech np. $c_1 = 100\%$, $c_2 = 0$ (woda). Chcemy otrzymać roztwór o stężeniu $c_k = 30\%$. Wówczas:



Wykonanie ćwiczenia

1. Sporządzić 10 roztworów wzorcowych. Roztwór o stężeniu c otrzymany od asystenta rozcieńczyć tak, aby otrzymać stężenia: $0,1c$, $0,2c$, $0,3c$, ..., $0,9c$, $1,0c$ roztworu wyjściowego.
2. Ustawić lampę oświetlającą tak, by światło wpadało przez pryzmaty do lunety. Oświetlić skalę przez odpowiednie ustawienie płaskiego zwierciadła (z lewej strony przyrządu).
3. Przemyć obie ścianki pryzmatów wodą destylowaną i wysuszyć bibułą filtracyjną. Na ściankę dolnego pryzmatu opuścić wkraplaczem 2–3 krople wody destylowanej i za pomocą bagietki równomiernie rozprowadzić płyn. Pryzmaty zamknąć.
4. Obracając pokrętkami z lewej i prawej strony przyrządu, uzyskać ostre, wyraźne i bezbarwne rozgraniczenie jasnego i ciemnego tła w polu widzenia okularu. Sprowadzić linię graniczną dokładnie na środek krzyża z nici pajęczych. Odczytać na skali wartość współczynnika załamania.
5. Powtórzyć pomiary według powyższych punktów dla wszystkich cieczy wzorcowych.
6. Odczyty wszystkich pomiarów zapisać w tabelce:

Stężenie roztworu c									
Współ- czynnik załamania n	1								
	2								
	3								
	\bar{n}								

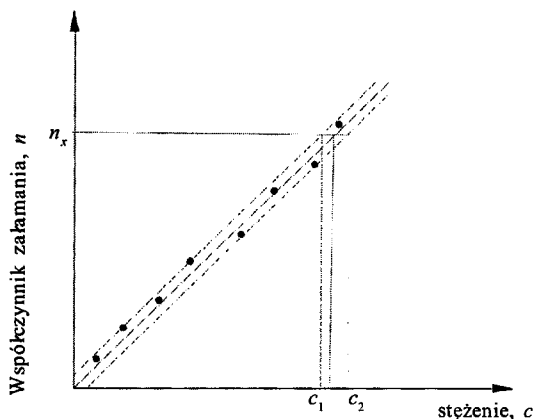
7. Wykreślić krzywą wzorcową: $n = f(c)$.
8. Z krzywej wzorcowej odczytać wartości stężenia roztworu kontrolnego c_x (o nieznanym stężeniu).

Rachunek niepewności

Niepewność wyznaczenia c_x oszacujemy graficznie. Najpierw należy wyrysować obustronny przedział ufności dla poziomu ufności równego 0,95. Taki poziom ufności otrzyma się wówczas, gdy prawie wszystkie punkty pomiarowe zostaną objęte obustronnym przedziałem ufności.

Do tak naniesionych punktów pomiarowych należy dopasować równanie prostej metodą najmniejszych kwadratów (można w tym celu wykorzystać odpowiedni program komputerowy). W celu wykreślenia przedziału ufności należy

poprowadzić dwie proste równoległe do dopasowanej prostej, wyznaczające przedział, w którym powinny się znaleźć prawie wszystkie punkty pomiarowe. Dla współczynnika załamania roztworu kontrolnego n_x otrzymujemy trzy wartości: c_1 , c_2 oraz c_x (c_x – szukane stężenie roztworu).



Niepewność oznaczenia obliczamy ze wzoru:

$$u(c_x) = \frac{c_2 - c_1}{2}.$$

Pytania kontrolne

1. Podaj prawa załamania i odbicia światła.
2. Jakie warunki muszą być spełnione, aby wystąpiło całkowite wewnętrzne odbicie?
3. Co to jest dyspersja? Kiedy występuje dyspersja normalna, a kiedy anomalna? Podaj definicje: dyspersji średniej, dyspersji względnej, liczby Abbego.
4. Omów zasadę działania refraktometru Abbego.
5. Dlaczego przy precyzyjnych pomiarach należy termostatować pryzmaty refraktometru?
6. Czy za pomocą refraktometru można zmierzyć współczynniki załamania większe od współczynnika załamania szkła, z którego wykonane są pryzmaty przyrządu? Odpowiedź uzasadnij.

17. Absorpcjometria – wyznaczanie stężenia roztworu

Podczas przechodzenia światła przez ośrodek materialny część energii światła zamieniana jest w inne formy energii. Proces ten nazywa się absorpcją (pochłanianiem).

Założmy, że wiązka światła monochromatycznego o natężeniu I_0 pada na substancję jednorodną (rys. 17.1). Część tej wiązki odbija się od ścianek kuwety, część zostaje zaabsorbowana, a pozostała część przechodzi przez substancję. Można zatem zapisać, że:

$$I_0 = I_{\text{odb}} + I_a + I_T \quad (17.1)$$

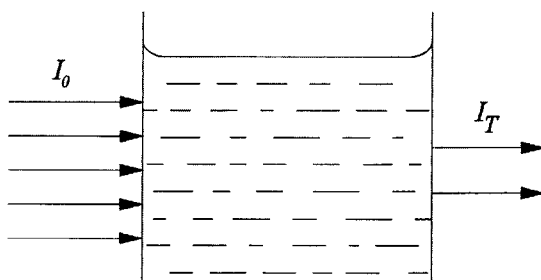
gdzie:

I_0 – natężenie światła padającego,

I_{odb} – natężenie światła odbitego,

I_a – natężenie światła zaabsorbowanego,

I_T – natężenie światła przechodzącego.



Rys. 17.1. Zmniejszenie natężenia światła przechodzącego przez substancję

Natężenie światła odbitego można pominąć w dalszych rozważaniach, gdyż jest stosunkowo niewielkie, zwłaszcza kiedy światło pada prostopadłe do powierzchni kuwety:

$$I_0 = I_a + I_T \quad (17.2)$$

Do ilościowego pomiaru intensywności pochłaniania światła służą dwie wielkości: transmitancja (T) i absorbancja (A). Transmitancja (wartość przepuszczal-

ności) to stosunek natężenia światła przechodzącego (I_T) do natężenia światła padającego na daną substancję (I_0).

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (17.3)$$

Wartość T może przyjmować wartości od 0 do 1. Transmitancja jednak najczęściej wyrażana jest w procentach:

$$T\% = \frac{I_T}{I_0} \cdot 100\%$$

i wówczas przyjmuje wartości w zakresie od 0 do 100%.

Absorbancja¹⁶ to dziesiętny logarytm stosunku natężenia światła padającego na daną substancję (I_0) do natężenia światła przez nią przechodzącego (I_T):

$$A = \log \frac{I_0}{I_T} \quad (17.4)$$

Łatwo zauważyć, że między wartościami A i T istnieje zależność:

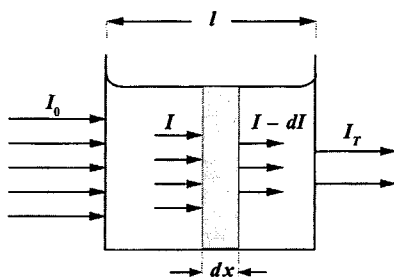
$$A = -\log T = \log \frac{1}{T} \quad (17.5)$$

Jeżeli np. $T\% = 60\%$, czyli $T = 0,60$, to:

$$A = \log \frac{1}{T} = \frac{1}{0,6} = 0,22.$$

Teoretycznie absorbancja może przyjmować wartości od zera do nieskończoności, jednakże pomiar jest zazwyczaj możliwy od zera do $A = 1$ lub $A = 2$.

I prawo absorpcji (prawo Lamberta). Rozważmy przezroczyste równoległocienne naczynko o szerokości wewnętrznej l , w którym znajduje się badany roztwór (ciecz absorbująca + nieabsorbujący rozpuszczalnik). Całą szerokość naczynka podzielmy hipotetycznymi warstwami o nieskończenie małej grubości dx , z których jedna, dowolnie wybrana, przedstawiona jest na rys. 17.2.



Rys. 17.2. Schemat zjawiska absorpcji

¹⁶ W starszej literaturze spotyka się również nazwy: „wartość absorpcji” (A), „gęstość optyczna” (D) lub „ekstynkcja” (E).

Natężenie monochromatycznego ($\lambda = \text{const}$) światła padającego na naczynko oznaczmy przez I_0 . Światło to, przechodząc przez roztwór, ulega absorpcji i na wybraną warstwę pada światło o mniejszym natężeniu I . Wewnątrz wybranej warstwy oraz w dalszej części roztworu następuje ustawiczne zmniejszanie natężenia światła. Natężenie światła wychodzącego z naczynka oznaczmy przez I_T .

Po przejściu wiązki światła przez warstwę o grubości dx jego natężenie zmniejsza się o wartość dI , przy czym zmiana ta jest proporcjonalna do natężenia początkowego I i do grubości warstwy dx :

$$-dI = I\alpha dx \quad (17.6)$$

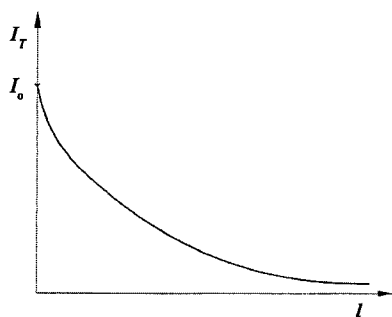
Wartość α dla danej substancji i określonej długości fali ma stałą, niezależną od grubości próbki wartość i nosi nazwę *współczynnika absorpcji*.

Rozdzielając w równaniu (17.6) zmienne i całkując, otrzymamy:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{I} &= -\alpha dx, \\ \int_{I_0}^{I_T} \frac{dI}{I} &= -\alpha \int_0^l dx, \\ \ln \frac{I_T}{I_0} &= -\alpha l, \end{aligned}$$

skąd wynika, że:

$$I_T = I_0 e^{-\alpha l} \quad (17.7)$$



Rys. 17.3. Zależność I_T od l

Jest to prawo absorpcji, zwane **prawem Lamberta**¹⁷. Ze względów praktycznych przekształca się równanie (17.7) do postaci:

$$I_T = I_0 10^{-kl} \quad (17.8)$$

gdzie stała $k = 0,4343 \cdot \alpha$ wynika z zamiany logarytmów naturalnych na dziesiętne. Wykres równania (17.8) w funkcji grubości warstwy przedstawia rys. 17.3. Można je przedstawić w postaci wzoru:

$$A = kl = \log \frac{I_0}{I_T} \quad (17.9)$$

który jest znaną nam już definicją absorbancji.

¹⁷ Prawo to odkrył w 1729 r. P. Bouguer, natomiast ścisłą postać matematyczną nadał mu w 1820 r. J. H. Lambert. Dlatego prawo to bywa również nazywane prawem Bouguera-Lamberta.

II prawo absorpcji (prawo Beera). We wzorze (17.9) nie występuje, w sposób jawny, zależność absorbancji od stężenia roztworu. Ten fakt został uwzględniony w prawie Beera, które stwierdza, że absorbancja jest wprost proporcjonalna do stężenia c i do grubości l ośrodka, przez który przechodzi światło:

$$A = \beta cl \quad (17.10)$$

gdzie:

β – współczynnik absorpcji na jednostkę stężenia,

c – stężenie (podawane zazwyczaj w gramach lub molach na litr lub dm^3),

l – grubość danego ośrodka.

Jeśli grubość warstwy l pozostaje stała, to absorbancja danej substancji w roztworze jest wprost proporcjonalna do stężenia substancji, czyli wykres $A = f(c)$ jest liniowy. Prawo Beera pozwala zatem wykorzystać pomiary absorpcyjne do analizy ilościowej. Związek pomiędzy stężeniem i absorbancją można ustalić, mierząc w tej samej kuwecie ($l = \text{const}$) absorbancję szeregu próbek o różnych, ale znanych stężeniach.

Zwróćmy uwagę, że jak wynika ze wzorów (17.9) i (17.10):

$$kl = \beta cl.$$

Wstawiając do wzoru (17.8) zamiast kl wielkość βcl , otrzymujemy tzw. prawo Lamberta–Beera

$$I_T = I_0 10^{-\beta cl} \quad (17.11)$$

III prawo absorpcji (prawo addytywności absorpcji). Absorbancja roztworu wieloskładnikowego równa się sumie absorbancji poszczególnych składników:

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_n,$$

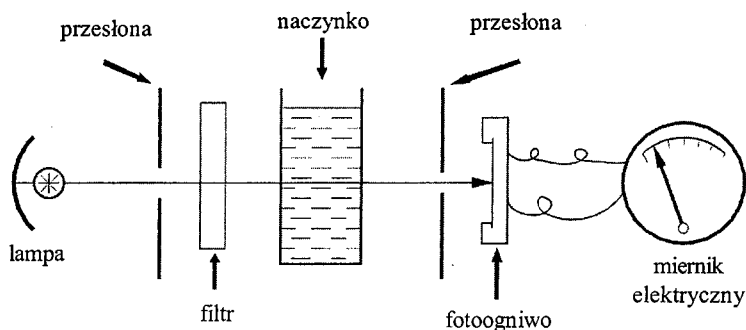
gdzie:

A_1, A_2, \dots, A_n – absorbancje poszczególnych składników.

Prawo addytywności umożliwia analizę ilościową układów wieloskładnikowych.

Aparatura

Do pomiarów selektywnej absorpcji w roztworach służą *kolorymetry*, *absorpcjometry* oraz *spektrofotometry*. Kolorymetry są to proste wizualne lub fotoelektryczne urządzenia do pomiarów absorpcji w części widzialnej widma. Nazwa absorpcjometr obejmuje zarówno klasę kolorymetrów, jak i aparatów do pomiarów w zakresie nadfioletu i podczerwieni. Spektrofotometry różnią się od absorpcjometrów tym, że dzięki zastosowaniu w nich lepszej monochromatyzacji uzyskuje się wiązkę świetlną obejmującą węższy zakres długości fal i tym samym lepszą rozdzielczość. Wszystkie te aparaty są podobne w budowie, a różnią się jedynie stopniem doskonałości.

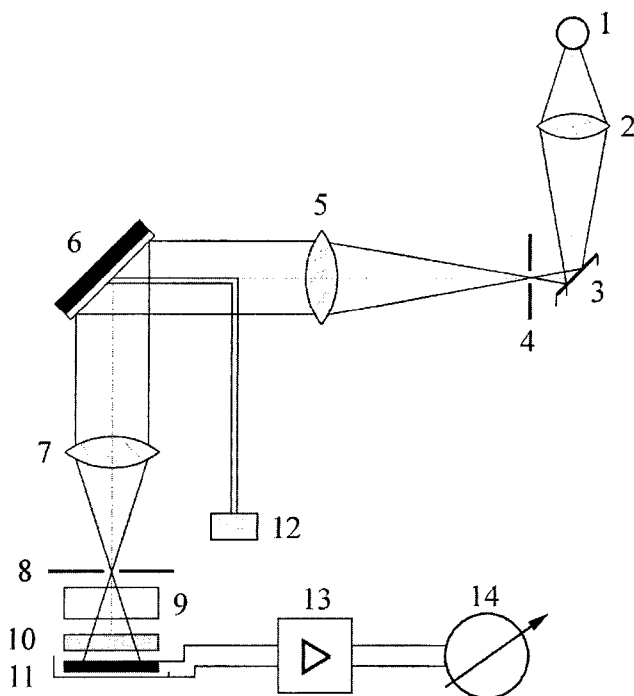


Rys. 17.4. Prosty absorpcjometr fotoelektryczny

Najprostsze absorpcjometry fotoelektryczne (rys. 17.4) składają się z żarówki z wklęsłym reflektorem, regulowanej przesłony, barwnego filtra szklanego i naczynka (wszystko to stanowi układ optyczny), następnie z fotoogniwa, na które pada promieniowanie, i połączonego z nim miernika elektrycznego. Natężenie prądu wytwarzanego przez fotoogniwo jest proporcjonalne do mocy padającego nań promieniowania. Zazwyczaj przy oznaczaniu absorbancji roztworu reguluje się tak przesłonę, aby uzyskać na skali pełne wychylenie (100) dla czystego rozpuszczalnika. Wówczas, nie zmieniając przesłony, wprowadza się próbkę; odczyt na skali daje procent transmitancji, z którego oblicza się absorbancję. Zazwyczaj jednak skala jest wyskalowana zarówno w transmitancji, jak i absorbancji.

Jednym z najbardziej rozpowszechnionych w Polsce absorpcjometrów jest SPEKOL wyprodukowany przez firmę C. Zeissa w Jenie (niekiedy zwany prostym spektrofotometrem). Schemat układu optycznego tego absorpcjometru przedstawia rys. 17.5. Źródło światła (1), zasilane z sieci poprzez transformator i stabilizator napięcia, wmontowuje się w osłonę przytwierdzoną do tylnej ściany przyrządu i wyposażoną w śruby regulujące położenie żarówki. Światło przechodzi przez soczewkę skupiającą (2) i odbija się od ukośnie ustawionego lusterka (3), a po przejściu przez szczelinę wejściową monochromatora (4) i achromatyczny kolimator (5) w postaci równoległej wiązki pada ukośnie na powierzchnię odbiciowej siatki dyfrakcyjnej (6). Rozszczepiona na siatce wiązka światła poprzez soczewkę skupiającą (7) jest ogniskowana w płaszczyźnie nieregulowanej szczeliny wyjściowej (8). Zmiana kąta ustawienia siatki wywołana przez pokręcenie bębna zmiany długości fali (12) umieszczonego na przedniej ścianie przyrządu powoduje ogniskowanie na szczeliny wyjściowej kolejnych stref widma; w ten sposób uzyskuje się dla całego zakresu od 360 nm do 750 nm wiązkę światła monochromatycznego, o połówkowej szerokości spektralnej 11 nm. Pokrętko monochromatora jest wyskalowane w nanometrach, każdej działce odpowiada około 1 nm. Najmniejszy błąd występuje przy długości fali 546 nm (cehuje się

przy niej skalę za pomocą specjalnego wzorca). Oprócz monochromatora w obudowie przyrządu podstawowego znajdują się wzmacniacz tranzystorowy (13) oraz mikroamperomierz (14) wyskalowany w wartościach transmitancji (skala liniowa od 0 do 100%) i absorbancji (skala logarytmiczna od 2 do 0). Elementy (9), (10) i (11) wchodzi w skład przystawki pomiarowej EK1 (kuweta, filtr, fotokomórka). Wygląd zewnętrzny absorpcjometru SPEKOL przedstawia rys. 17.6.



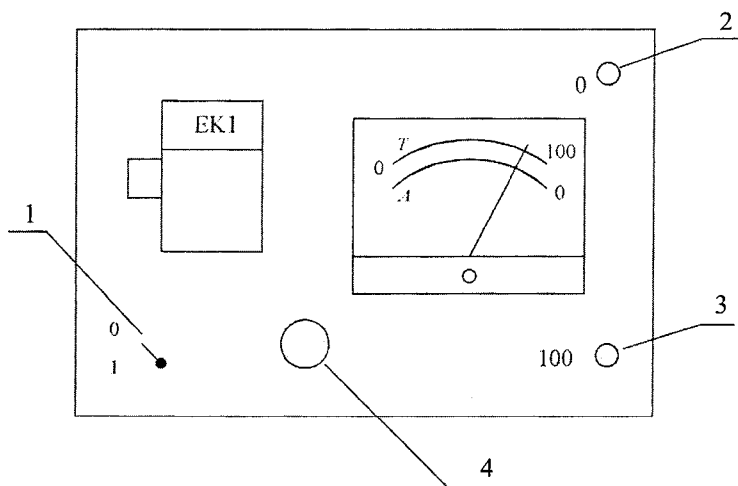
Rys. 17.5. Schemat układu optycznego absorpcjometru SPEKOL

Wyznaczając stężenie roztworu, postępuje się następująco:

1. Wykonuje się kilka (zwykle 7–10) roztworów o ściśle ustalonym stężeniu.
2. Dla jednego z tych roztworów wykonuje się pomiar absorbancji w funkcji długości fali. Dane nanosi się na wykres. Otrzymana w ten sposób krzywa pozwala wyznaczyć długość fali, dla której absorbancja osiąga wartość maksymalną – jest to tzw. *analityczna długość fali*. Dalsze pomiary wykonuje się dla analitycznej długości fali.
3. Dla analitycznej długości fali mierzy się absorbancję każdego z wykonanych roztworów i nanosi na wykres. Tak wykreślony wykres $A = f(c)$ nosi nazwę *krzywej wzorcowej*.

4. Mierząc absorbancję A_x roztworu o nieznanym stężeniu c_x , wyznacza się na podstawie krzywej wzorcowej jego stężenie.

Obsługa absorpcjometru SPEKOL



Rys. 17.6. Wygląd zewnętrzny absorpcjometru SPEKOL

1. Włączyć stabilizator do sieci.
2. Zasuwę świetlną (1) ustawić w pozycji „0”.
3. Ustawić wskazówkę miernika w pozycji zerowej skali transmitancji za pomocą pokrętła (2); pokrętło (3) powinno być przekręcone w lewo do oporu.
4. Umieścić na drodze wiązki promieniowania kufkę z cieczą porównawczą.
5. Ustawić długość fali, przy której będzie wykonywany pomiar.
6. Zasuwę świetlną (1) ustawić w pozycji „1”.
7. Wskazówkę miernika ustawić za pomocą pokrętła (3) w pozycji odpowiadającej 100% transmitancji.
8. W miejsce cieczy porównawczej umieścić ciecz badaną.
9. Odczytać wartość absorbancji A i transmitancji T badanej cieczy.
10. Pokrętło (3) przekręcić w lewo do oporu.
11. Po zakończeniu pomiarów zasuwę świetlną (1) ustawić w pozycji „0”, wyłączyć stabilizator.

Wykonanie ćwiczenia

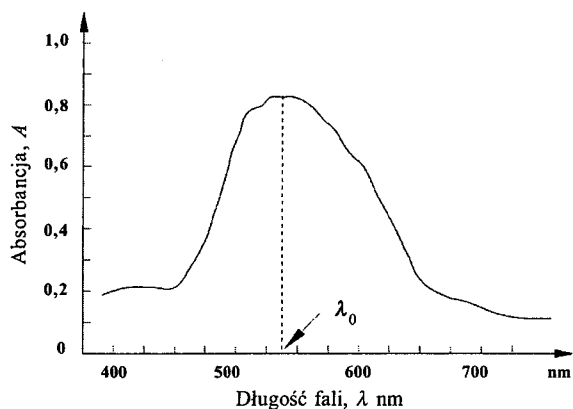
1. Roztwór o określonym stężeniu otrzymany od prowadzącego ćwiczenia rozcieńczyć wodą destylowaną tak, aby otrzymać 10 roztworów o stężeniach:

0,1, 0,2, ..., 0,9, 1,0 roztworu wyjściowego. Objętość każdego z nich powinna wynosić 50 cm³ (50 ml).

- Wyznaczyć analityczną długości fali (długość fali, dla której dla danego roztworu występuje maksimum absorpcji). W tym celu zmierzyć wartości absorpcji A i transmitancji T jednego ze sporządzonych roztworów dla długości fal od 400 nm do 700 nm co 20 nm. Należy wybrać taki roztwór, aby absorpcja zawarta była w granicach 0,05–0,7. Wyniki zapisać w tabelce.

λ (nm)	A	T (%)
400		
420		
...		
700		

- Wykonać wykresy zależności absorpcji A i transmitancji T od długości fali λ . Z wykresów wyznaczyć długość fali λ_0 , dla której wartość absorpcji osiąga maksimum, a wartość transmitancji – minimum. Przykład krzywej absorpcji w funkcji długości fali świetlnej przedstawia rys. 17.7.

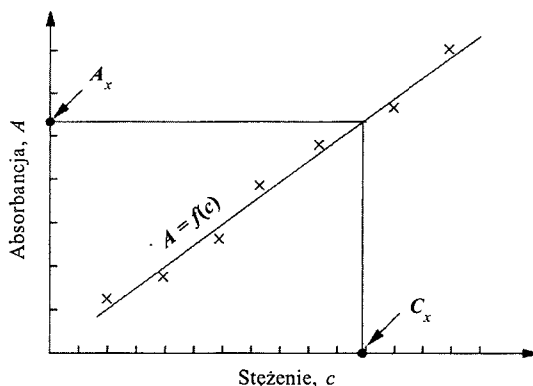


Rys. 17.7. Zależność A od λ

- Wykonać krzywą wzorcową. W tym celu dla wybranej (analitycznej) długości fali λ_0 wykonać pomiary absorpcji i transmitancji sporządzonych roztworów o różnych stężeniach.

c (kg/m ³)	A	T (%)

5. Wykonać wykres zależności absorpcji od stężenia roztworów, tak jak przedstawiono na rys. 17.8. Jeżeli pomiary zostały wykonane poprawnie, wykres ten jest linią prostą (zgodnie ze wzorem 17.10).



Rys. 17.8. Krzywa wzorcowa

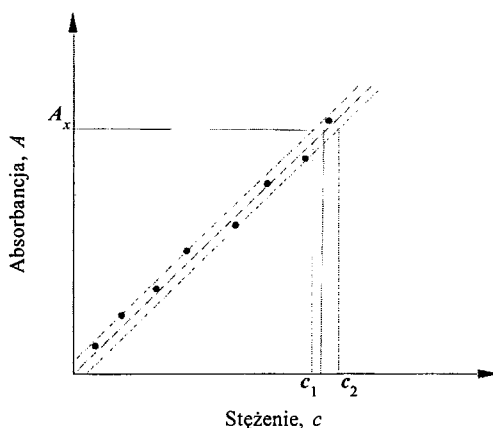
6. Wyznaczyć stężenie badanej substancji. W tym celu wykonać pomiary absorpcji A_x roztworów o nieznanym stężeniu badanej substancji. Korzystając z krzywej wzorcowej (krzywej cechowania) $A = f(c)$, odczytać stężenia c_x .

Rachunek niepewności

Wykres absorpcji w funkcji stężenia $A = f(c)$ powinno się wykonać metodą regresji liniowej. Najlepiej regresję liniową obliczyć i wykonać wykres za pomocą odpowiedniego programu komputerowego. Niektóre programy wyliczają zarówno parametry prostej, jak i niepewności tych wielkości.

Niepewność wyznaczenia c_x oszacujemy graficznie. Wyrysujemy najpierw dwustronny przedział ufności dla poziomu ufności równego 95%. Taki poziom ufności otrzyma się wówczas, gdy prawie wszystkie punkty pomiarowe zostaną objęte obustronnym przedziałem ufności.

W celu wykreślenia przedziału ufności należy poprowadzić dwie proste równoległe do dopasowanej prostej, wyznaczające obustronny przedział, w którym powinny się znaleźć prawie wszystkie punkty pomiarowe. Dla absorpcji roztworu kontrolnego A_x otrzymujemy trzy wartości: c_1 , c_2 oraz c_x (c_x – szukane stężenie roztworu), jak pokazano na poniższym rysunku:



Niepewność oznaczenia:

$$u(c_x) = \frac{c_2 - c_1}{2}.$$

Pytania kontrolne

1. Zdefiniuj transmitancję i absorbancję.
2. Wyprowadź wzór Lamberta.
3. Jaki jest wykres zależności natężenia światła przechodzącego przez roztwór w funkcji grubości warstwy roztworu?
4. Podaj prawo Beera. Narysuj wykres absorbancji w funkcji stężenia roztworu.
5. Podaj prawo Lamberta–Beera.
6. Co to jest analityczna długość promieniowania świetlnego i jak się ją wyznacza?
7. Omów kolejność czynności koniecznych do oznaczenia stężenia określonego roztworu.

18. Zwiększanie precyzji oznaczeń absorpcyjometrycznych

Przedstawione w tym rozdziale ćwiczenie opiera się na teorii omówionej w rozdziale 17. Zaprezentowane tam wykonanie pomiarów absorpcyjności, które nazwiemy „konwencjonalnym pomiarem”, wymagało, aby:

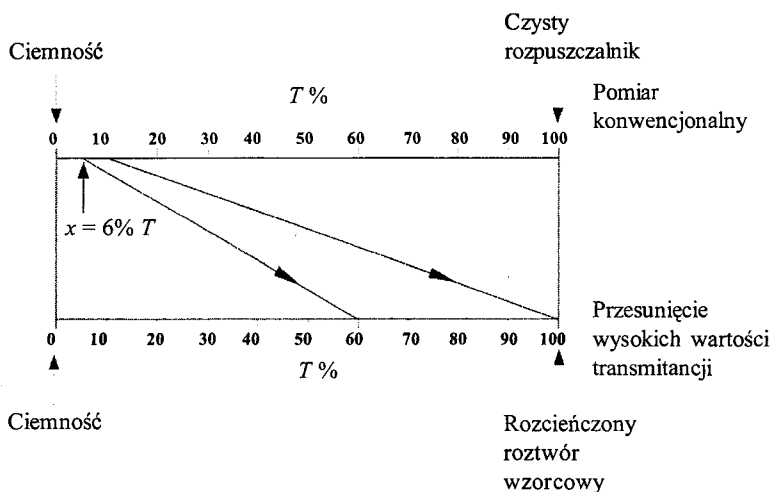
1. Wyzerować przyrząd przy włączonym oświetleniu i zamkniętej przesłonie, czyli gdy do detektora nie dochodzi światło, skompensować tzw. ciemny prąd.
2. Wprowadzić do przyrządu kuetę z rozpuszczalnikiem (odnośnikiem) i przy otwartej przesłonie ustawić wskaźnik miernika w położeniu 100% transmitancji.

Po wykonaniu tych czynności można było mierzyć absorbcję (lub/i) transmitancję wzorców i próby. W tym konwencjonalnym sposobie postępowania popełnia się jednak duży błąd, szczególnie wtedy, gdy roztwory są bardzo stężone ($T < 20\%$) lub bardzo rozcieńczone ($T > 65\%$). W takim przypadku stosuje się tzw. rozciąganie skali, które podwyższa precyzję pomiaru.

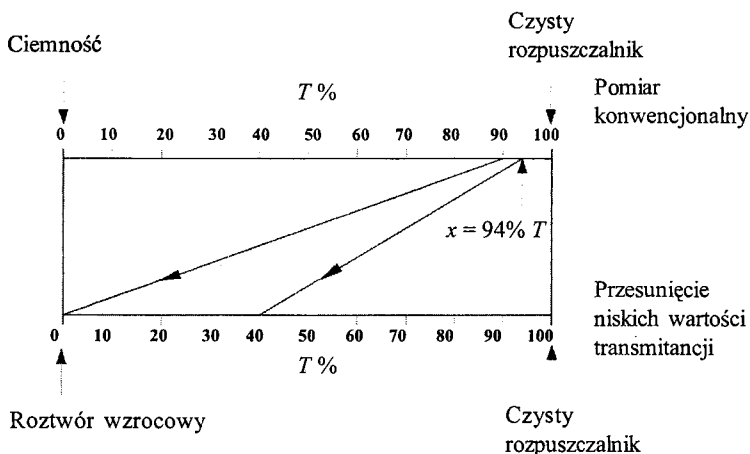
Załóżmy, że mamy do czynienia z roztworami silnie absorbującymi (duża absorbcja, mała transmitancja). Niech transmitancja wzorca wynosi 10%, a badanej próbki 6%. Odczyty te wykonywane są przy wykorzystaniu zaledwie 10% skali transmitancji, a ponadto znajdują się w rejonie dużych błędów pomiarowych. Aby zwiększyć precyzję tego pomiaru, można „rozciągnąć skalę”, przesuwając w tym przypadku wysokie transmitancje poza zakres skali. W tym celu dla roztworu wzorcowego ustawia się za pomocą potencjometru transmitancję równą 100% (normalnie 100% przyjmuje się dla odnośnika), wówczas transmitancja próbki będzie wynosić 60%. Dzięki temu wykorzystujemy całą skalę i przenosimy pomiar do rejonu zwiększonej precyzji. Istotę tego postępowania wyjaśnia rysunek (18.1).

Jeżeli roztwory są bardzo rozcieńczone, ich absorbcja jest mała (duża transmitancja), to sposób zwiększenia precyzji oznaczeń jest podobny. W tym przypadku zamiast ustawiać zero przyrządu przy zamkniętej przesłonie, przyrząd należy wyzerować dla roztworu wzorcowego, silniej stężonego niż próba.

Niech np. transmitancja wzorca wynosi 90%, a oznaczanej próbki 94%. W tym przypadku znowu wykorzystywane jest tylko 10% skali i błędy pomiaro-



Rys. 18.1. Rozciąganie skali dla niskich transmitancji

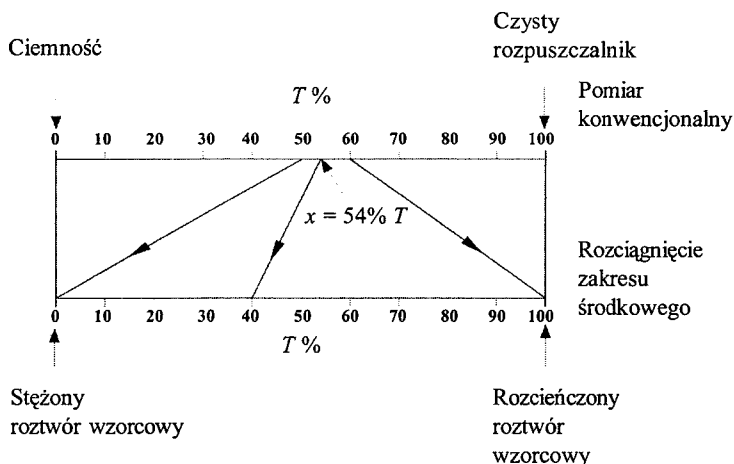


Rys. 18.2. Rozciąganie skali dla wysokich transmitancji

we będą znaczne. Jeśli wyzerujemy przyrząd dla roztworu wzorcowego wykazującego 90% transmitancji, nastąpi dziesięciokrotne rozciągnięcie skali, a transmitancja próby będzie wynosiła 40% (rys. 18.2).

Najbardziej precyzyjnym sposobem pomiaru absorbancji jest dobranie takich stężeń dwóch roztworów wzorcowych, z których jedno jest niewiele mniejsze, a drugie niewiele większe od stężenia roztworu badanego. Oba krańcowe położenia skali ustawia się wówczas następująco (rys. 18.3):

- 0% T w stosunku do wzorca o najwyższym stężeniu,
- 100% T w stosunku do wzorca o najniższym stężeniu.



Rys. 18.3. Rozciąganie środkowego zakresu transmitancji

Rozciąganie skali w tym przypadku jest tym większe, im bliższe siebie są stężenia roztworów wzorcowych. W ten sposób zwiększa się precyzję pomiaru w rejonie, w którym nawet w warunkach normalnego pomiaru błąd jest stosunkowo mały.

Opisane metody zwiększania precyzji oznaczeń można zastosować, korzystając tylko z takich przyrządów, które pozwalają na zmianę wzmocnienia w szerokim zakresie.

Wykonanie ćwiczenia

1. Znaleźć analityczną długość fali. W tym celu dla jednego z roztworów wykonać pomiar absorbancji w funkcji długości fali i sporządzić wykres $A = f(c)$. Długość fali, dla której absorbancja ma wartość maksymalną, przyjąć jako analityczną długość fali. Dalsze pomiary wykonywać dla analitycznej długości fali.

λ (nm)	A	T (%)
400		
420		
...		
700		

2. Oznaczyć stężenie roztworu bardzo stężonego (duża absorbancja, mała transmitancja).

Student otrzymuje roztwór badany (próbę), którego stężenie ma wyznaczyć, oraz dwa roztwory wzorcowe o znanych stężeniach, oznaczone 1 i 2. Przynajmniej jeden z roztworów wzorcowych musi mieć stężenie mniejsze (czyli większą transmitancję) niż próba.

Należy dokonać wstępnego pomiaru transmitancji i absorbancji tych trzech roztworów metodą tradycyjną, czyli ustawić $T = 0\%$ przy zamkniętej przesłonie, oraz, po otworzeniu przesłony, $T = 100\%$ dla rozpuszczalnika. Transmitancja przynajmniej jednego wzorca musi być nieco większa niż roztworu badanego.

Następnie dokonać pomiaru metodą rozciągania skali dla niskich transmitancji (rys. 18.1). W tym celu, podobnie jak w metodzie konwencjonalnej, przy zamkniętej przesłonie ustawić $T = 0\%$. Otworzyć przesłonę i dla wzorca o większej transmitancji ustawić $T = 100\%$.

Zmierzyć transmitancję i absorbancję drugiego roztworu wzorcowego (o mniejszej transmitancji) oraz transmitancję i absorbancję próby. Wyniki pomiarów zapisać w tabelce:

Pomiar konwencjonalny				Pomiar po rozciągnięciu skali			
roztwory wzorcowe		próba		wzorzec o mniejszej transmitancji		próba	
$T(\%)$	A	$T(\%)$	A	$T_w(\%)$	A_w	$T_x(\%)$	A_x
1	1						
2	2						

Zapisać stężenie roztworu wzorcowego W :

$$c_w = \dots$$

Dla roztworów spełniających prawa absorpcji zależność pomiędzy stężeniem roztworu i jego absorbancją jest liniowa, można więc zapisać:

$$\frac{c_x}{c_w} = \frac{A_x}{A_w}$$

stąd:

$$c_x = c_w \frac{A_x}{A_w},$$

gdzie:

A_w – absorbancja wzorca W ,

A_x – absorbancja próby.

Oznaczanie stężenia roztworów według powyższego wzoru nazywa się metodą algebraiczną.

3. Oznaczyć stężenie roztworu silnie rozcieńczonego (duża transmitancja, mała absorbancja).

Podobnie jak w punkcie 2, student otrzymuje roztwór badany (próbę) i dwa roztwory wzorcowe o znanych stężeniach, oznaczone 1 i 2. W tym przypadku stężenie przynajmniej jednego roztworu wzorcowego musi być nieco większe (mniejsza transmitancja) niż roztworu badanego. Wykonać orientacyjny pomiar próbny absorbancji i transmitancji tych trzech roztworów metodą konwencjonalną.

Następnie zastosować rozciąganie skali. W tym celu dla roztworu wzorcowego o mniejszej transmitancji ustawić przyrząd na $T = 0\%$, a dla rozpuszczalnika $T = 100\%$ (rys. 18.2). Zmierzyć transmitancję i absorbancję roztworu kontrolnego o większej transmitancji oraz roztworu próbnego. Wyniki pomiarów zapisać w tabelce:

Pomiar konwencjonalny				Pomiar po rozciągnięciu skali			
roztwory wzorcowe		próbna		wzorzec o większej transmitancji		próbna	
$T(\%)$	A	$T(\%)$	A	$T_w(\%)$	A_w	$T_x(\%)$	A_x
1	1						
2	2						

Zapisać stężenie roztworu wzorcowego W :

$$c_w = \dots$$

Podobnie jak w punkcie 2 niniejszej instrukcji, stężenie próby dane jest wzorem:

$$c_x = c_w \frac{A_x}{A_w}.$$

4. Oznaczanie stężenia roztworów z zastosowaniem rozciągania środkowego zakresu transmitancji (rys. 18.3).

Student otrzymuje roztwór próbny, którego stężenie ma wyznaczyć, oraz trzy roztwory wzorcowe o zbliżonej wartości transmitancji, oznaczone 1, 2 i 3. Roztwory wzorcowe są tak dobrane, że jeden z nich ma transmitancję mniejszą od próby, drugi większą, a trzeci średnią, bliską transmitancji próby.

Wykonać pomiary orientacyjne transmitancji i absorbancji wszystkich czterech roztworów metodą konwencjonalną.

Następnie przeprowadzić pomiary metodą rozciągania skali środkowego zakresu transmitancji. W tym celu ustawić:

- 0% T w stosunku do wzorca o najwyższym stężeniu, czyli największej absorbancji i najmniejszej transmitancji,
- 100% T w stosunku do wzorca o najniższym stężeniu, czyli najmniejszej absorbancji (największej transmitancji).

Zmierzyć transmitancję i absorbancję wzorca o średnim stężeniu oraz transmitancję i absorbancję próby. Wyniki pomiarów zestawień w tabelce:

Pomiar konwencjonalny				Pomiar po rozciągnięciu skali			
roztwory wzorcowe		próba		wzorzec o średniej transmitancji		próba	
$T(\%)$	A	$T(\%)$	A	$T_w(\%)$	A_w	$T_x(\%)$	A_x
1	1						
2	2						
3	3						

Zapisać stężenie roztworu wzorcowego:

$$c_w = \dots$$

Stężenie próby dane jest wzorem:

$$c_x = c_w \frac{A_x}{A_w}.$$

Pytania kontrolne

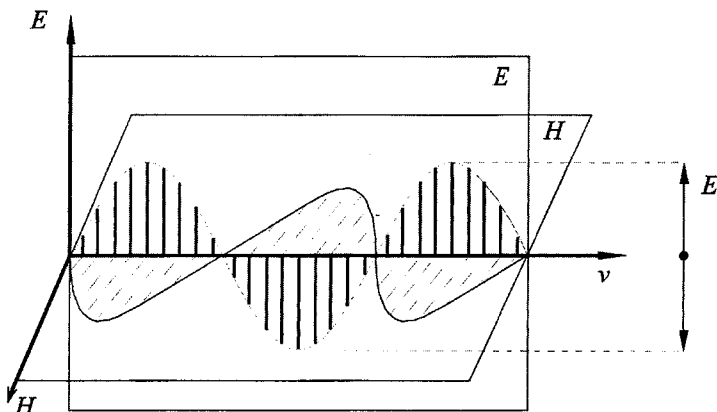
1. Zdefiniuj transmitancję i absorbancję.
2. Przedstaw wzór Lamberta oraz prawo Lamberta–Beera.
3. Narysuj wykres zależności natężenia światła przechodzącego przez roztwór w funkcji grubości warstwy roztworu.
4. Narysuj wykres absorbancji w funkcji stężenia roztworu.
5. Co to jest analityczna długość promieniowania świetlnego i jak się ją wyznacza?
6. Na czym polega metoda rozciągania skali:
 - dla niskich transmitancji,
 - dla wysokich transmitancji,
 - dla środkowego zakresu transmitancji?

19. Polarymetria

Polarymetria jest metodą określania stężenia roztworów substancji optycznie czynnych w nieaktywnych optycznie rozpuszczalnikach na podstawie pomiaru kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji. Opiera się ona na tym, że kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji przez roztwór jest proporcjonalny do stężenia roztworu i drogi światła w roztworze.

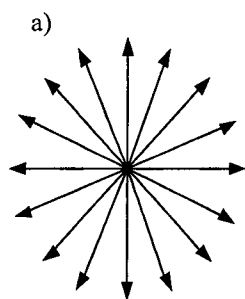
Światło widzialne to promieniowanie elektromagnetyczne o długości fal od 380 do 760 nm. Najkrótsze z tych fal widzimy jako światło fioletowe, najdłuższe – jako czerwone. Ponadto przez światło rozumie się przylegającą do pasma widzialnego od strony fal długich *podczerwień* i od strony fal krótkich – *nadfiolet*.

Fale elektromagnetyczne rozchodzą się w postaci drgań pola elektrycznego i sprzężonego z nim pola magnetycznego. Natężenie tych pól opisują wektor natężenia pola elektrycznego (E) oraz wektor natężenia pola magnetycznego (H) (rys. 19.1). Wektory te są wzajemnie prostopadłe i jednocześnie prostopadłe do kierunku promienia świetlnego. Za kierunek drgań w promieniach świetlnych uważa się kierunek wektora elektrycznego E , który z tej racji nosi nazwę *wektora świetlnego*.



Rys. 19.1. Schematyczne przedstawienie fali świetlnej

Źródłem światła jest atom. Zwykle obserwujemy światło pochodzące z ogromnej liczby atomów. W każdym akcie emisji płaszczyzna drgań wektora świetlnego jest przypadkowa (wszystkie kierunki jego drgań są jednakowo prawdopodobne). Jeśli przyjmimy, że fala światła biegnie w kierunku czytelnika, to drgania wektora elektrycznego przedstawia rys. 19.2a. Światło takie nazywamy światłem naturalnym.



Rys. 19.2. Drgania wektora świetlnego

Światło, w którym drgania wektorów elektrycznego E i magnetycznego H odbywają się w dwu ściśle określonych, wzajemnie prostopadłych kierunkach, nazywamy *liniowo* (albo *płasko*) *spolaryzowanym*. Drgania wektora elektrycznego w świetle spolaryzowanym przedstawia rys. 19.2b.

Płaszczyzna utworzona z kierunku drgań wektora E i kierunku rozchodzenia się fali nosi nazwę *płaszczyzny drgań*. Płaszczyzna, w której leżą wektor H i kierunek rozchodzenia się fali (prostopadła do płaszczyzny drgań), jest nazywana *płaszczyzną polaryzacji*¹⁸.

Światło może być spolaryzowane całkowicie lub częściowo. Częściowa polaryzacja ma miejsce wówczas, gdy drgania wektora świetlnego odbywają się w różnych kierunkach, ale w jednym z tych kierunków amplituda drgań jest największa.

Polaryzacja jest wynikiem oddziaływania światła z materią. Najważniejsze metody polaryzacji światła to polaryzacja przez:

1. Odbicie lub wielokrotne załamanie.
2. Podwójne załamanie.
3. Dichroizm.

Polaryzacja przez odbicie

Jeśli rzucamy wiązkę promieni równoległych, pochodzących ze źródła światła naturalnego (niespolaryzowaną), na płytkę szklaną pod dowolnym kątem α , to

¹⁸ W rzeczywistości jest to kwestia umowy. Niektórzy autorzy za płaszczyznę polaryzacji uważają płaszczyznę zawierającą kierunek drgań wektora elektrycznego i kierunek rozchodzenia się fali.

możemy stwierdzić, że zarówno promień odbity, jak i załamany są częściowo (w ogólnym przypadku) spolaryzowane. Płaszczyzny polaryzacji promienia odbitego i załamane są wzajemnie prostopadłe. Zmieniając kąt padania światła, można stwierdzić, że zmienia się również stopień polaryzacji promienia odbitego i załamane. Istnieje pewien kąt padania, przy którym promień odbity jest całkowicie spolaryzowany. Kąt ten zwany jest kątem całkowitej polaryzacji lub *kątem Brewstera* (czyt. Briustera). Całkowita polaryzacja promienia odbitego zachodzi wówczas, gdy promienie odbity i załamany tworzą kąt 90° (rys. 19.3). Zgodnie z definicją współczynnika załamania:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}.$$

Jak wynika z rys. 19.3, $\beta = 90^\circ - \alpha$,
skąd:

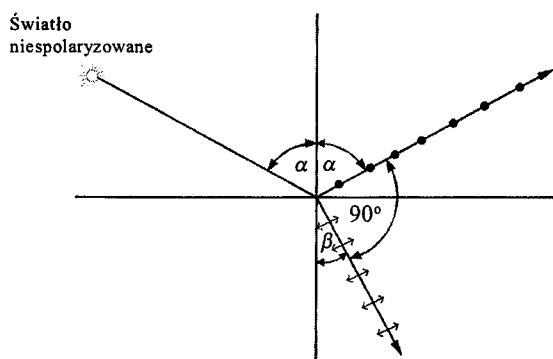
$$\sin \beta = \sin (90^\circ - \alpha) = \cos \alpha.$$

Zatem:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha},$$

czyli:

$$n = \operatorname{tg} \alpha \quad (19.1)$$



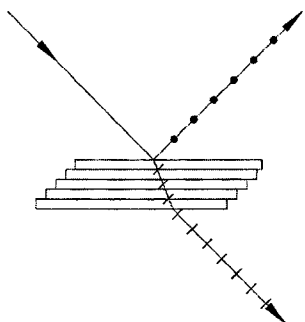
Rys. 19.3. Polaryzacja światła przez odbicie

Równanie (19.1) określa zatem kąt padania α (kąt Brewstera), dla którego zachodzi całkowita polaryzacja promienia odbitego.

Należy zaznaczyć, że właściwość polaryzacji światła przez odbicie jest charakterystyczna wyłącznie dla dielektryków. Metale tej właściwości nie mają.

Dla spełnionego warunku Brewstera, tym samym całkowitej polaryzacji promienia odbitego, promień załamany jest również spolaryzowany, lecz tylko czę-

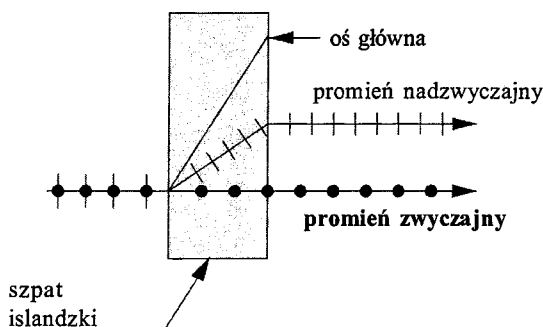
ściowo. Stosując tzw. stos, czyli kilka (zwykle 7–10) płasko-równoległych płytek dielektrycznych (np. szklanych), możemy zwiększyć stopień polaryzacji w świetle załamany (rys. 19.4). Otrzymujemy w ten sposób polaryzator wystarczająco dobry dla zastosowań praktycznych.



Rys. 19.4. Polaryzacja przez załamanie w stosie płytek dielektrycznych

Polaryzacja przy podwójnym załamaniu

Załamaniem podwójnym nazywamy zjawisko polegające na tym, że przy wchodzeniu światła do pewnych ośrodków promień padający dzieli się na dwa promienie: *zwyczajny* i *nadzwyczajny* (rys. 19.5).



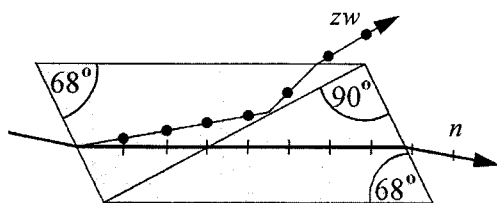
Rys. 19.5. Podwójne załamanie w płycie szpatu islandzkiego

Promienie te biegą w różnych kierunkach i są spolaryzowane liniowo, w płaszczyznach wzajemnie prostopadłych. Właściwość tę mają niektóre kryształy, np. kalcyt (CaCO_3), którego postać bezbarwna i przezroczysta nosi nazwę szpatu islandzkiego. Światło spolaryzowane otrzymujemy przez wydzielenie jednego z wyżej wymienionych promieni. Jego energia jest równa połowie energii promienia padającego. Dla promienia zwyczajnego obowiązuje zwykłe prawo za-

łamania. Dla promienia nadzwyczajnego natomiast współczynnik załamania n_n jest funkcją kąta padania i osiąga pewną wartość ekstremalną, która w zależności od branego pod uwagę kryształu może być mniejsza lub większa od współczynnika załamania promienia zwyczajnego w tym materiale. Tę ekstremalną wartość współczynnika załamania promienia nadzwyczajnego przyjmujemy jako wartość tablicową dla danego materiału. Kryształy optycznie dodatnie mają $n_n \geq n_z$, kryształy optycznie ujemne – $n_n \leq n_z$.

Kryształy dzielą się ponadto na tzw. jednoosiowe i dwuosiowe. W kryształach jednoosiowych istnieje pewien kierunek zwany *osią optyczną*, w którym współczynniki załamania zarówno promienia zwyczajnego, jak i nadzwyczajnego mają tę samą wartość ($n_n = n_z$). W kryształach dwuosiowych są dwa takie kierunki.

Na zjawisku podwójnego załamania oparta jest budowa najlepszych i najbardziej rozpowszechnionych polaryzatorów, tzw. *pryzmatów Nicola* lub po prostu *nicoli*. Pryzmat Nicola składa się z dwóch części kryształu szpatu islandzkiego, przeciętego i następnie sklejonego żywicą sosny kanadyjskiej, zwaną balsamem kanadyjskim. Zadaniem nicola jest usunięcie jednego z dwu promieni spolaryzowanych. W tym celu naturalny monokryształ szpatu islandzkiego w kształcie równoległościanu szlifuje się tak, aby dwie jego krawędzie tworzyły z podstawami kąty 68° . Następnie przecina się kryształ wzdłuż krótszej przekątnej i skleja płaszczyzny przecięcia (po uprzednim wypolerowaniu) balsamem kanadyjskim (rys. 19.6).



Rys. 19.6. Pryzmat Nicola

Naturalny promień wchodzący do pryzmatu Nicola (rys. 19.6) dzieli się na zwyczajny (zw) i nadzwyczajny (n). Promienie te są całkowicie spolaryzowane w płaszczyznach wzajemnie prostopadłych. Współczynnik załamania balsamu jest jednakowy dla obu promieni i wynosi 1,549. W kryształach, z wyjątkiem osi optycznej, promień zwyczajny i nadzwyczajny mają różne współczynniki załamania.

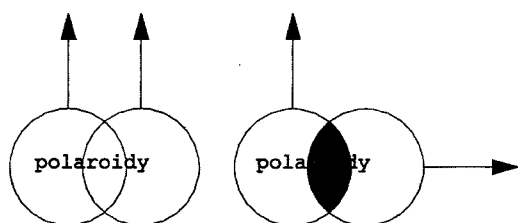
Dla promienia zwyczajnego współczynnik załamania w szpacie islandzkim $n = 1,658$ i jest większy od współczynnika załamania w balsamie kanadyjskim. W rezultacie promień zwyczajny, przechodząc przez kryształ, pada na ośrodek optycznie rzadszy. Ponadto, promień ten pada na warstwę balsamu kanadyjskiego pod kątem większym od kąta granicznego, dzięki czemu ulega całkowitemu wewnętrznemu odbiciu, a następnie na wyczernione ścianki boczne i zostaje przez nie pochłonięty.

Promień nadzwyczajny przechodzi przez warstwę balsamu kanadyjskiego, gdyż dla niego w danym kierunku rozchodzenia się współczynnik załamania szpatu (1,486) jest mniejszy od współczynnika załamania balsamu kanadyjskiego (1,549). Przechodząc zatem z ośrodka optycznie rzadszego do gęstszego, nie może ulec całkowitemu wewnętrznemu odbiciu.

Z nicola wychodzi zatem jedynie całkowicie spolaryzowany promień nadzwyczajny (n). Pryzmaty takie służą zarówno jako polaryzatory, jak i jako analizatory w przyrządach polaryzacyjnych.

Polaryzacja przez dichroizm (polaroidy)

Jako przyrządów polaryzujących światło można użyć polaroidów. Do uzyskania światła spolaryzowanego wykorzystuje się w nich tzw. zjawisko dichroizmu kryształów. Kryształy dichroiczne mają właściwość silnego pochłaniania jednego ze spolaryzowanych promieni. W świetle przechodzącym kryształy te mają charakterystyczne zabarwienie, które zmienia się w zależności od kąta padania światła (stąd nazwa dichroizm – dwubarwność). Jako polaroidy często wykorzystuje się kryształy herapatytu (siarczanu jodochininy), które już przy grubości ułamka milimetra pochłaniają całkowicie jeden z promieni. Można je wytwarzać na szkłe lub przezroczystej błonie. Inna metoda wytwarzania polaroidów polega na zanurzeniu silnie rozciągniętej folii z tworzywa sztucznego w roztworze jodu. W folii takiej tworzą się łańcuchy węglowodorów ustawione szeregiem. Jod przyczepia się do nich, dostarczając elektronów przewodnictwa, które mogą się poruszać tylko wzdłuż łańcuchów. W ten sposób łańcuchy węglowodorów spełniają funkcję drutów przewodzących, które pochłaniają składową drgań elektrycznych. Składowa prostopadła przechodzi bez zakłóceń.



Rys. 19.7. Polaroidy

Polaroidy, podobnie jak nicole, przepuszczają światło całkowicie wtedy, gdy ich płaszczyzny polaryzacji są równoległe, a zatrzymują je całkowicie, gdy płaszczyzny polaryzacji są do siebie prostopadłe (rys. 19.7). W położeniach pośrednich pomiędzy tymi dwoma skrajnymi ustawieniami polaroidy przepuszczają tylko część promieniowania.

Zaletą polaroidów jest praktycznie dowolnie duża ich powierzchnia i stąd możliwość otrzymywania szerokich wiązek światła spolaryzowanego. Ich wadę natomiast stanowi mniejszy stopień polaryzacji światła niż zapewniają nicole.

Prawo Malusa

Pryzmat Nicola (lub polaroid) wydziela z promienia światła naturalnego promień spolaryzowany. Jeżeli na drodze promienia spolaryzowanego ustawimy drugi nicol, który będziemy obracać, to stwierdzimy, że natężenie wiązki światła wychodzącej z nicola ulega periodycznym zmianom. Zmiany natężenia światła możemy obserwować na ekranie ustawionym za drugim nicolem. Plamka świetlna jest najjaśniejsza wówczas, gdy płaszczyzny polaryzacji pierwszego i drugiego nicola są równoległe. Jeżeli natomiast płaszczyzny te są prostopadłe, to następuje całkowite wygaszenie plamki świetlnej – światło nie przechodzi. Pierwszy z nicoli, służący do otrzymania wiązki światła spolaryzowanego, nazywa się *polaryzatorem*, a drugi, służący do analizy światła spolaryzowanego, jest nazywany *analizatorem*.

Gdy płaszczyzny polaryzacji polaryzatora i analizatora tworzą dowolny kąt α , wówczas natężenie światła I przechodzącego przez taki układ określa prawo Malusa:

$$I = I_0 \cos^2 \alpha \quad (19.2)$$

gdzie I_0 jest natężeniem światła przechodzącego przez polaryzator i analizator o wzajemnie równoległych płaszczyznach polaryzacji.

Skręcenie płaszczyzny polaryzacji

Ze wzoru (19.2) wynika, że dla $\alpha = 90^\circ$ natężenie światła I jest równe zeru. Istnieją jednak ciała (np. kwarc, cukry, białka), które wstawione pomiędzy dwa skrzyżowane nicole, powodują rozjaśnienie pola widzenia. Ponowne zaciemnienie można osiągnąć przez obrót jednego z nicoli o pewien kąt, charakterystyczny dla danej substancji, który nosi nazwę *kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji*.

Ciała wywołujące takie skręcenia nazywamy optycznie czynnymi. Większość z nich to związki węgla, a sama właściwość skręcania płaszczyzny polaryzacji jest związana z tzw. asymetrycznym atomem węgla (czyli atomem każdym ze swych czterech wiązań połączonym z innym atomem, który nie jest atomem węgla). Najbardziej znaną substancją optycznie czynną jest roztwór cukru.

W zależności od kierunku skręcenia płaszczyzny polaryzacji rozróżniamy ciała *prawoskrętne* i *lewoskrętne*. Wiele związków organicznych występuje w obydwu odmianach (tzw. zjawisko izomerii optycznej).

Skrećalność próbki zmienia się w zależności od długości fali (zjawisko to nazywa się *dyspersją rotacyjną*), dlatego do pomiarów kąta skrećenia płaszczyzny polaryzacji substancji potrzebne jest światło monochromatyczne.

Kąt skrećenia płaszczyzny polaryzacji α jest zależny od długości fali światła, grubości warstwy roztworu optycznie czynnego l i jego stężenia c . Dla ustalonej długości fali:

$$\alpha \sim l \cdot c \quad (19.3)$$

Aby w wyrażeniu (19.3) znak proporcjonalności można było zastąpić znakiem równości, do prawej strony tego wyrażenia wprowadza się współczynnik skrećalności właściwej $[\alpha]_D^t$, będący wielkością charakterystyczną danej substancji. Indeks dolny D oznacza żółtą linię sodu, a indeks górny t temperaturę. Otrzymujemy wówczas:

$$\alpha = [\alpha]_D^t \cdot l \cdot c \quad (19.4)$$

Skrećalność właściwa $[\alpha]_D^{20}$ jest to kąt, o jaki ulegnie skrećeniu płaszczyzna polaryzacji światła o długości fali żółtej linii sodu ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$) w temperaturze $t = 20^\circ\text{C}$, przy przechodzeniu przez warstwę 1 mm substancji stałej lub 1 dm cieczy.

W przypadku roztworów substancji optycznie czynnej stężenia wyraża się w $\text{g}/100 \text{ cm}^3$, wówczas wzór (19.4) ma postać:

$$\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot l \cdot \frac{s}{100} \quad (19.5)$$

gdzie:

s – ilość substancji rozpuszczonej w 100 cm^3 (100 ml) roztworu (w gramach).

Znając skrećalność właściwą, według wzoru (19.5), określa się za pomocą polarymetru stężenie roztworu, tj. ile gramów substancji optycznie czynnej jest zawartych w 100 cm^3 (100 ml) roztworu:

$$s = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot [\alpha]_D^{20}} \quad (19.6)$$

Proporcjonalność między stężeniem roztworu i kątem skrećenia płaszczyzny polaryzacji występuje tylko w przypadku roztworów rozcieńczonych, w roztworach stężonych mogą się pojawiać odstępstwa. Ponadto niektóre substancje zmieniają zdolność skrećania płaszczyzny polaryzacji w miarę upływu czasu.

Tab. 19.1. Skrećalność właściwa niektórych substancji optycznie czynnych

Substancja	Rozpuszczalnik	$[\alpha]_D^t$
glukoza	woda	+52,8
galaktoza	woda	+81,0
fruktoza	woda	-92,5
kwas mlekowy	woda	+3,8
kwas winowy	woda	+12,0
sacharoza	woda	+66,5

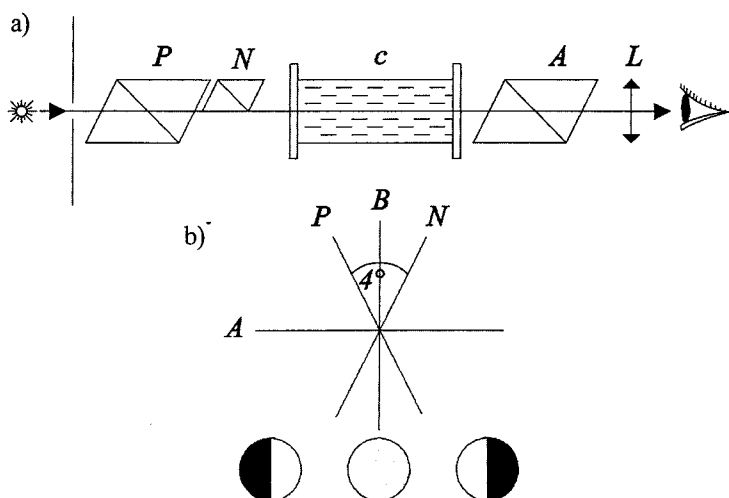
Aparaty do pomiarów polarymetrycznych

Aparaty przeznaczone do pomiarów kąta skręcania płaszczyzny polaryzacji noszą nazwę *polarymetrów*. Te, które są stosowane do określania zawartości cukru, noszą nazwę *sacharymetrów*.

W praktyce laboratoryjnej najczęściej używane są polarymetry kołowe. Budowa wszystkich aparatów do pomiarów polarymetrycznych jest podobna. Niektóre z nich różnią się jedynie pewnymi szczegółami. Podstawowe elementy polarymetru kołowego to polaryzator i analizator połączony z podziałką kątową. Pomiędzy polaryzatorem i analizatorem umieszcza się badany roztwór. Polaryzator, przed którym znajduje się źródło światła monochromatycznego, jest nieruchomy. Pomiar kąta skręcania płaszczyzny polaryzacji mógłby polegać na dwukrotnym ustawieniu analizatora na „ciemność”, raz bez substancji skręcającej, drugi raz z badaną substancją. Różnica obu pozycji analizatora, odczytana na podziałce kątowej, stanowiłaby kąt skręcenia.

Przyrząd taki byłby jednak niedokładny. Oko ludzkie nie potrafi dokładnie ocenić, kiedy pole widzenia jest najbardziej ciemne, natomiast bardzo dokładnie ocenia różnicę oświetlenia dwóch stykających się powierzchni. Dlatego powszechnie stosuje się polarymetry półcieniowe z podziałem pola widzenia na dwie lub trzy części.

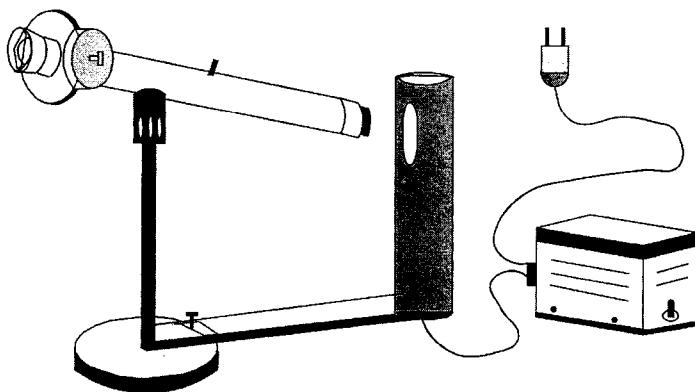
Budowę polarymetru kołowego omówimy na przykładzie polarymetru półcieniowego Lippicha (rys. 19.8a). Polarymetr ten, zaopatrzony w polaryzator (P) i analizator (A), posiada także tzw. urządzenie półcieniowe, którym jest dodatkowo nicol (N), umieszczony tuż za polaryzatorem i zakrywający połowę pola widzenia. Płaszczyzny polaryzacji nicoli P i N tworzą kąt 4° .



Rys. 19.8. Polarymetr półcieniowy Lippicha

Zasadę działania urządzenia półcieniowego wyjaśnia rys. 19.8b. Prosta P oznacza kierunek drgań w nicolu polaryzatora, prosta N – w nicolu półcieniowym, a prosta A – kierunek drgań w analizatorze. Jeżeli ustawimy A prostopadłe do P , to zaciemnienie nastąpi w lewej połowie pola widzenia; jeżeli A jest prostopadłe do N , to zaciemnienie występuje w prawej połowie pola widzenia. Gdy zaś A jest prostopadłe do dwusiecznej B , wówczas obydwie pola są jednakowo oświetlone (koło środkowe). Przy niewielkim odchyleniu analizatora oświetlenie raptownie się zmienia.

Omówione dalej ćwiczenie będzie wykonywane na popularnym w Polsce polarymetrze firmy C. Zeiss, który przedstawiono na rys. 19.9. Jest to stosunkowo tani przyrząd, ponieważ zamiast pryzmatów Nicola jako polaryzator i analizator zastosowano polaroidy.

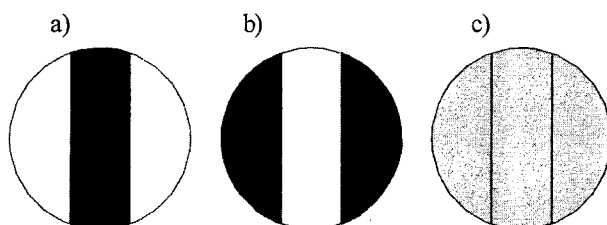


Rys. 19.9. Wygląd zewnętrzny polarymetru firmy C. Zeiss

Jako urządzenie półcieniowe w omawianym przyrządzie zastosowano dwie płytki kwarcowe (tzw. płytki Laurenta); zajmują one po obu stronach pola widzenia $1/3$ szerokości. Płytki te skręcają płaszczyzny światła spolaryzowanego o $2,35^\circ$ i dzielą pole widzenia na trzy części. Należy rozpatrzyć trzy sytuacje:

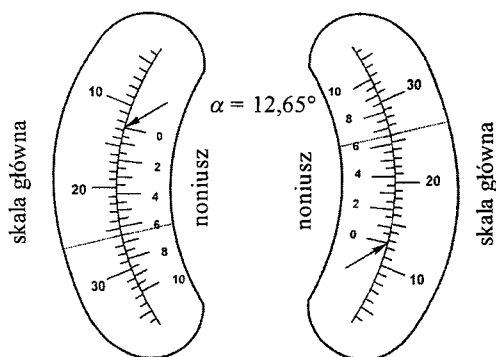
1. Gdy płaszczyzna polaryzacji analizatora jest obrócona o 90° w stosunku do płaszczyzny polaryzacji polaryzatora, następuje pełne zaciemnienie środkowej części pola widzenia. Przez boczne fragmenty część światła przechodzi, ponieważ płytki Laurenta skręcają płaszczyznę drgań strumienia świetlnego (rys. 19.10a).
2. Jeżeli płaszczyzna polaryzacji analizatora zostanie skrzyżowana z płaszczyzną drgań światła skręconego przez płytki Laurenta, zaciemnione będą boczne części pola, natomiast rozjaśni się fragment środkowy, do którego dochodzi część światła z polaryzatora (rys. 19.10b).

3. Położeniu zerowemu odpowiada pośrednie położenie płaszczyzny polaryzacji analizatora w stosunku do płaszczyzn polaryzacji polaryzatora i płytek Laurenta. Wówczas wszystkie trzy części pola widzenia wykazują równomierny półcień (rys. 19.10c).



Rys. 19.10. Pola widzenia w polarymetrze Zeissa

Na wysokości analizatora znajduje się ruchoma, sprzężona z nim tarcza skali kątowej (0° – 180°), która obracana jest względem nieruchomego noniusza (rys. 19.11).



Rys. 19.11. Skale polarymetru Zeissa. Odczyt: $12,65^{\circ}$

W obudowie urządzenia po obu stronach wzornika wycięte są dwie skale. Odczytu można dokonać albo na skali prawej, albo na skali lewej, wynik będzie taki sam. Dokładność odczytu wynosi $0,05^{\circ}$. Na skali głównej odczytujemy, o ile pełnych stopni obrócony został analizator – wskazuje to zerowa kreska noniusza (na rys. 19.11 jest to 12° , co pokazuje strzałka). Aby zmierzyć setne części stopnia, szukamy takich dwóch kresk (jednej na skali noniusza, drugiej na skali głównej), które się pokrywają lub są bliskie pokrycia (na rys. 19.11 jest to 65, co wskazuje kreska). Wynik pomiaru to: $12,65^{\circ}$.

Badanie roztworów przeprowadza się w rurkach polarymetrycznych o średnicy wewnętrznej około 1 cm, wykonanych z nieprzezroczystej porcelany tech-

nicznej. Oba otwory końcowe rurek, o zeszlifowanych krawędziach, zamyka się płytkami szklanymi, które przez gumowe uszczelki dociska się nakrętkami.

Przed pomiarem ustawiamy analizator polarymetru (bez cieczy lub z wodą destylowaną) w położeniu jednakowego oświetlenia całego pola widzenia. Zrównanie ma zachodzić przy małej jasności pola; zrównanie przy dużej jasności pola jest do pomiarów nieprzydatne. Zero noniusza powinno się dokładnie pokrywać z zerem podziałki głównej. W przypadku gdy jednakowa jasność pola widzenia nie jest zgodna z zerem na skali, należy albo przyrząd wyregulować, albo stwierdzoną różnicę wprowadzić jako poprawkę do otrzymywanych wyników.

Po wstawieniu rurki z badaną cieczą do tak ustawionego polarymetru dochodzi do skręcenia płaszczyzny polaryzacji i zmiany oświetlenia połówek pola widzenia. Aby uzyskać jednakowe oświetlenie tych połówek, należy obrócić analizator o pewien kąt α . Wówczas, znając skręcalność właściwą $[\alpha]$ danego roztworu, ze wzoru (19.6) można wyznaczyć jego stężenie.

Pomiary można też wykonywać inaczej. Przygotowuje się kilka roztworów badanej substancji o ściśle ustalonym stężeniu (roztwory wzorcowe), a następnie wykreśla krzywą wzorcową, na podstawie której ustala się stężenia badanych roztworów.

Wykonanie ćwiczenia

1. Wykonać roztwory wzorcowe 2 g, 4 g, 6 g, 8 g, 10 g, 12 g, 14 g, 16 g, 18 g, 20 g cukru na 100 ml roztworu. Odważyć odpowiednie ilości cukru, wsypać do zlewek i uzupełnić wodą destylowaną do 100 cm³ (100 ml).
2. Czystą i suchą rurkę polarymetryczną napęlnić wodą destylowaną o temperaturze 20°C. Napęlniona rurka nie może zawierać powietrza. W tym celu należy ją napęlnić z nadmiarem, aby zamknięcie rurki szkiełkiem nastąpiło przez zgarnięcie nadmiaru cieczy. Szkiełko docisnąć, zakręcając nakrętkę.
3. Rurkę z wodą destylowaną wstawić do polarymetru. Nastawić okular na ostrość i obrotem pokrętła analizatora uzyskać jednakową jasność trzech pól widzenia, a następnie odczytać kąt α_0 . Skala powinna wskazywać wartość zero. Jeżeli na skali nie ma zera, przyrząd wyzerować lub uwzględnić odpowiednią poprawkę.
4. Wstawić do polarymetru rurkę z roztworem. Pokrętłem analizatora powtórnie uzyskać jednakową jasność trzech części pola widzenia. Odczytać nowe ustawienie analizatora α_k . Czynność tę powtórzyć dla pozostałych roztworów.
5. Z obu odczytów wyznaczyć kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji przez poszczególne roztwory: $\alpha = \alpha_k - \alpha_0$.

6. Dla każdego pomiaru obliczyć skręcalność właściwą roztworu:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot s},$$

gdzie:

l – długość rurki polarymetrycznej w decymetrach,

s – zawartość cukru w 100 cm³ roztworu: 2 g, 4 g itd.

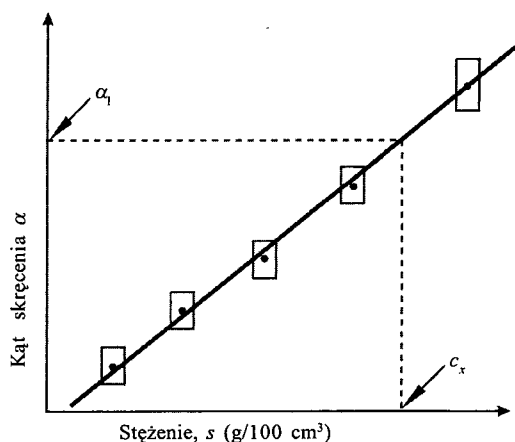
7. Obliczyć skręcalność właściwą średnią. Wyniki pomiarów i obliczeń zestawień w tabelce:

Stężenie roztworu s (g/100cm ³)		2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji α	1										
	2										
	3										
	średnia										
Skręcalność właściwa $[\alpha]_D^{20}$											
Wartość średnia skręcalności właściwej $[\alpha_{sr}]_D^{20}$											

8. Biorąc średnią wartość skręcalności właściwej $[\alpha_{sr}]_D^{20}$, wyznaczyć stężenia roztworów kontrolnych otrzymanych od prowadzącego ćwiczenia:

$$s = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot [\alpha_{sr}]_D^{20}}.$$

9. Sporządzić wykres $\alpha = f(s)$ i odczytać z niego stężenia roztworów kontrolnych otrzymanych od prowadzącego ćwiczenia:



10. Porównać wyniki otrzymane zgodnie z punktami 8 i 9 instrukcji.

Rachunek niepewności

Niepewność oznaczenia dla roztworu kontrolnego obliczymy ze wzoru:

$$u_c(s) = \frac{100}{l \cdot [\alpha]_D^{20}} \sqrt{(u_B(\alpha))^2 + \left(\frac{\alpha}{l}\right)^2 (u_B(l))^2 + \left(\frac{\alpha}{[\alpha]_D^{20}}\right)^2 (u_A([\alpha]_D^{20}))^2}$$

$$u_B(\alpha) = 0,05^\circ$$

$$u_B(l) = 1 \text{ mm} = 0,1 \text{ dm}$$

$$u_A([\alpha]_D^{20}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} ([\alpha]_{sr}^{20} - [\alpha]_D^{20})^2}{n(n-1)}},$$

gdzie:

$$n = 10.$$

Jeżeli założymy, że długość rurki polarymetrycznej l nie jest obciążona niepewnością, to:

$$u_c(s) = \frac{100}{l \cdot [\alpha]_D^{20}} \sqrt{(u_B(\alpha))^2 + \left(\frac{\alpha}{[\alpha]_D^{20}}\right)^2 (u_A([\alpha]_D^{20}))^2}.$$

Niepewność rozszerzona:

$$U(s) = k \cdot u_c(s),$$

gdzie współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

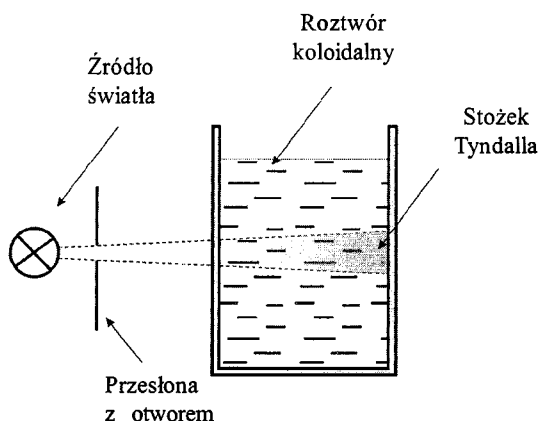
Pytania kontrolne

1. Czym różni się światło naturalne od światła spolaryzowanego liniowo?
2. Omów sposoby polaryzacji światła:
 - przez odbicie od powierzchni dielektryka,
 - przez załamanie w kryształach jednoosiowych,
 - przez polaroidy.
3. Omów budowę i działanie nicola.
4. Narysuj schemat polarymetru.
5. Jakie substancje nazywamy optycznie czynnymi?
6. Jak definiuje się skręcalność właściwą?
7. Wyjaśnij, jak za pomocą polarymetru wyznacza się stężenie roztworów optycznie czynnych.

20. Nefelometria i turbidymetria

Nefelometria i turbidymetria są metodami analizy instrumentalnej wykorzystującymi zjawisko rozproszenia światła przez układ dyspersyjny. Układ dyspersyjny to układ złożony z fazy rozpraszającej i fazy rozproszonej, które mogą występować w różnych stanach skupienia (np. cząstki bardzo rozcieńczonej zawiesiny lub roztworu koloidalnego). Metody te umożliwiają oznaczanie stężenia fazy rozproszonej, jak również wyznaczanie rozmiarów i masy cząstek. Stosowane są w analizie chemicznej oraz, między innymi, w medycynie i w badaniach atmosfery.

Układ dyspersyjny jest układem koloidalnym, gdy rozmiary cząstek fazy rozproszonej (cząstek chemicznych lub ich agregatów) są w zakresie od 1 nm do 1000 nm ($1\mu\text{m}$). Jeżeli cząstki tworzące układ dyspersyjny są większe od 1000 nm, to roztwory tworzą zawiesiny lub emulsje. Światło, przechodząc przez układ dyspersyjny, ulega ugięciu i rozproszeniu na cząstkach fazy rozproszonej. W roztworze takim, gdy pada na niego wiązka światła widzialnego, widoczny jest wyraźnie stożek wiązki światła rozproszonego, zwany stożkiem albo efektem Tyndalla (rys. 20.1). Zjawisko to zapewne każdy obserwował w zakurzonej, ciemnej sali kinowej, do której wnika przez otwór lub szparę światło słoneczne.



Rys. 20.1. Powstawanie stożka Tyndalla w środowisku dyspersyjnym

Pierwsze ogólne sformułowanie opisu rozpraszania światła (a dokładniej fali elektromagnetycznej) na kulce z dowolnego materiału i o dowolnym rozmiarze podał Gustaw Mie. Dokonane przez niego obszerne wyprowadzenia zostały w istotny sposób uproszczone przez szereg badaczy i obecnie, w praktycznych zastosowaniach, są znacznie częściej wykorzystywane niż oryginalna praca Miego. W zastosowaniach nefelometrycznych i turbidymetrycznych wyróżnia się tzw. rozpraszanie Rayleigha, dla cząstek małych, o średnicy mniejszej niż długość fali, i rozpraszanie Miego, dla cząstek o średnicy większej od długości fali świetlnej.

Fizycznie zjawisko rozpraszania związane jest z falową naturą światła, które oddziałuje z materią, powodując jej drgania i wypromieniowanie wtórnych fal elektromagnetycznych, zwanych promieniowaniem rozproszonym. Na to zjawisko, w zależności od wielkości i rodzaju cząstek, nakładają się odbicia, ugięcia oraz polaryzacja światła. W przypadku cząstek dużych, o rozmiarach większych od podwójnej długości fali świetlnej, czyli od ok. 1000 nm (zawiesiny i emulsje), występuje głównie odbicie od ich powierzchni, a gdy są przezroczyste, dodatkowo zachodzi załamanie promieni, a nawet całkowite wewnętrzne odbicie. W przypadku cząstek małych (roztworów koloidalnych) obserwowane zmętnienie to przede wszystkim rezultat ugięcia (dyfrakcji) światła.

W nefelometrii podstawowe znaczenie ma wspomniane wyżej rozpraszanie Rayleigha (od nazwiska lorda Rayleigh, fizyka brytyjskiego, który opisał to zjawisko już w 1871 r.). Rozpraszanie to występuje wówczas, gdy średnica cząstek d jest mniejsza od długości fali świetlnej (λ) padającej na ośrodek mętny (układ dyspersyjny). Intensywność rozpraszania od wielu cząstek we wszystkich kierunkach zależy od liczby cząstek, na których występuje rozpraszanie, długości fali światła, rozmiaru cząstek oraz współczynników załamania zarówno fazy rozproszonej, jak i rozpraszającej. Pominiemy tu dokładny wzór Rayleigha, ograniczając się do wielkości najważniejszych w analizie nefelometrycznej. Intensywność rozpraszania światła I_r roztworu koloidalnego dana jest wzorem:

$$I_r = k I_0 m \frac{d^6}{\lambda^4} \quad (20.1)$$

gdzie:

- k – współczynnik proporcjonalności,
- I_r – natężenie światła rozproszonego w danym kierunku,
- I_0 – natężenie światła padającego,
- m – liczba cząstek rozpraszających,
- d – średnica cząstek rozpraszających,
- λ – długość fali świetlnej.

Na uwagę w powyższym wzorze zasługuje silna, odwrotnie proporcjonalna (w czwartej potęgze!) zależność intensywności rozpraszania od długości fali

($I_r \sim \lambda^{-4}$), co oznacza, że z widma widzialnego najsilniej rozpraszane jest światło niebieskie, o najkrótszej długości fali, a najsłabiej światło czerwone, mające największą długość fali¹⁹. Wspomnijmy w tym miejscu, że rozpraszanie Miego, które nie będzie tu bliżej rozpatrywane, występuje na cząsteczkach o rozmiarach porównywalnych do długości fali świetlnej ($d \geq \lambda$) lub większych od niej, a wszystkie długości fal świetlnych są w nim rozpraszane w przybliżeniu jednakowo²⁰.

W pomiarach nefelometrycznych istotna jest liniowa zależność między natężeniem I_r światła rozproszonego i liczbą m cząstek rozpraszających, będącą podstawą analizy ilościowej. Jednakże w analizach chemicznych posługujemy się raczej stężeniem roztworu koloidalnego, a nie liczbą cząstek rozpraszających światło. We wzorze (20.1) nie występuje bezpośrednio stężenie roztworu, jednak zakładając, że wszystkie cząstki mają tę samą objętość V , możemy przyjąć, iż liczba cząsteczek biorących udział w rozpraszaniu światła jest proporcjonalna do stężenia roztworu. Wówczas, po przekształceniu równania (20.1), otrzymujemy wzór, w którym natężenie światła rozproszonego (I_r) jest liniową funkcją stężenia roztworu (s):

$$I_r = KI_0 V^2 \frac{s}{\lambda^4} \quad (20.2)$$

gdzie:

K – współczynnik proporcjonalności,

V – objętość cząstek rozpraszających,

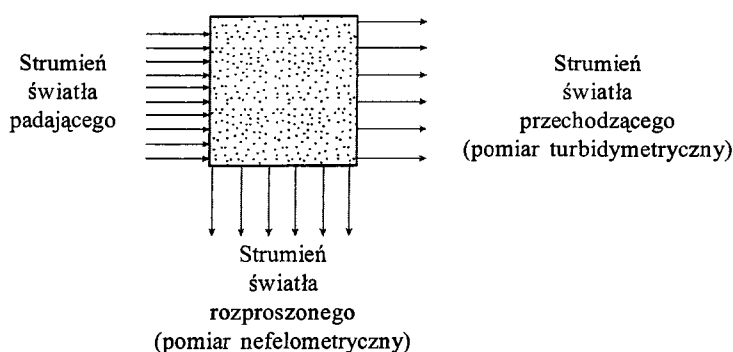
s – stężenie roztworu koloidalnego.

Pozostałe oznaczenia jak w równaniu (20.1).

Wzór (20.2) jest podstawą analizy nefelometrycznej, pozwalającej wyznaczyć stężenie roztworu koloidalnego. W nefelometrii pomiary wykonuje się pod kątem 90° lub 45° w stosunku do kierunku wiązki padającej.

¹⁹ Wzór ten wyjaśnia między innymi błękit nieba. Przy przejściu promienia przez atmosferę fotony niebieskie są rozpraszane silniej niż fotony o większej długości fali. W rezultacie rozproszone światło niebieskie dociera do nas ze wszystkich stron nieba, podczas gdy inne długości fal rozchodzą się prosto od słońca, rozpraszane w znacznie mniejszym stopniu.

²⁰ Rozpraszanie Miego występuje w chmurach, które składają się z mikroskopijnych kropelek wody lub kryształków lodu. Typowe rozmiary tych cząstek to 10–20 mikrometrów ($d \gg \lambda$). Gdy widzimy chmury oświetlone bezpośrednio światłem słonecznym w ciągu dnia, są one białe (bo wszystkie długości fal są rozpraszane w tym samym stopniu). Po południu, gdy zmienia się barwa światła słonecznego na żółtą lub czerwoną (niebieski kolor został rozproszony na długiej drodze promieni przez warstwę powietrza i obecnego w nim aerozolu atmosferycznego – dużo mniejszych niż cząstki chmurowe drobin pyłu), chmury zmieniają kolor.



Rys. 20.2. Zasada pomiarów nefelometrycznych i turbidymetrycznych

W pomiarach turbidymetrycznych mierzy się natężenie światła przechodzącego przez układ dyspersyjny (najczęściej roztwór koloidalny). Im silniej roztwór rozprasza światło padające, tym mniejsze jest natężenie światła przechodzącego, co jest dowodem większego stężenia fazy rozproszonej. Między natężeniem światła przechodzącego przez roztwór i natężeniem światła padającego jest zależność taka jak w prawie Lamberta–Beera w absorpcjometrii. W tej ostatniej na podstawie prawa Lamberta–Beera definiuje się absorbancję, a w turbidymetrii turbidancję (wzór 20.3):

$$T = \log \frac{I_0}{I_t} = kls \quad (20.3)$$

gdzie:

T – turbidancja,

I_0 – natężenie wiązki światła padającego (o danej długości fali),

I_t – natężenie wiązki światła przechodzącego,

k – stała pomiaru wynikająca z rozpraszania światła,

l – grubość warstwy ośrodka rozpraszającego,

s – stężenie roztworu koloidalnego.

Pomiary turbidymetryczne mogą być wykonane za pomocą zwykłych spektrofotometrów. Turbidancję odczytuje się na skali absorbancji.

20.1. Pomiar nefelometryczny

Wyznaczanie stężenia roztworu koloidalnego

Podstawę nefelometrii stanowi wzór (20.2), który pozwala wyznaczyć stężenie roztworu koloidalnego. Należy wykonać 10 roztworów o znanych stężeniach (roztworów wzorcowych)²¹. Przed rozpoczęciem pomiaru wybiera się od-

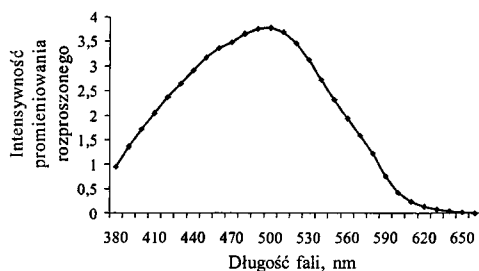
²¹ Do pomiarów nefelometrycznych w ramach ćwiczeń dobrze nadają się: NaCl roztwór 0,001 n (jako rozpuszczalnik) oraz AgNO₃ roztwór 1 n (jako faza rozproszona).

powiednią (analityczną) długość fali. Ze wzoru (20.2) wynika, że natężenie promieniowania rozproszonego bardzo szybko się zmniejsza wraz ze wzrostem długości fali (odwrotnie proporcjonalnie do długości fali w czwartej potęgę). Jest to jednak zależność teoretyczna, zakładająca, że bez względu na długość fali świetlnej, nie zmienia się natężenie wiązki światła padającego. W praktyce laboratoryjnej tak nie jest, bowiem w przyrządach źródłem światła jest najczęściej żarówka, która emituje światło o natężeniu zależnym od długości fali (zmienia się I_0). Ponadto przechodzi ono przez soczewki i kuwety, które silniej absorbują światło o krótszych długościach fali (niebieskie). Te czynniki powodują, że widmo światła rozproszonego jest bardziej skomplikowane niż to wynika ze wzoru (20.2). Dlatego należy wybrać długość fali, dla której rozproszenie mierzone w warunkach pomiaru jest maksymalne (analityczną długość fali). W tym celu dla jednego z roztworów wzorcowych wykonuje się pomiary natężenia światła rozproszonego w funkcji długości fali²². Trzeba pamiętać, że pomiary nefelometryczne polegają na wyznaczeniu natężenia światła rozproszonego, a zatem przyrząd należy wyzerować, gdy światło przechodzi przez rozpuszczalnik.

Wyniki pomiaru intensywności (natężenia) promieniowania rozproszonego w funkcji długości fali należy zapisać w tabeli:

Długość fali (nm)	Natężenie światła rozproszonego
400	
410	
...	

Wykres przygotowany na podstawie uzyskanych wyników powinien być podobny do przedstawionego na rys. 20.3. Z otrzymanego widma (rys. 20.3) należy wybrać długość fali, dla której osiąga ono maksimum. Dalsze pomiary należy wykonać dla tej długości fali.



Rys. 20.3. Przykładowy wykres zależności intensywności promieniowania rozproszonego od długości fali λ (wyznaczanie analitycznej długości fali)

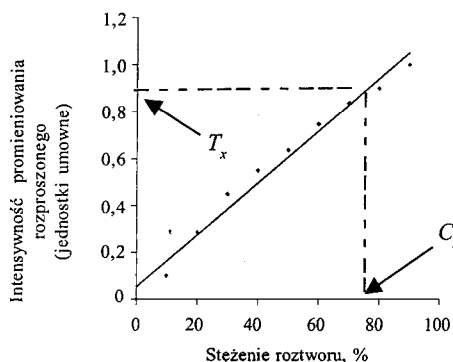
²² Mówiąc ściśle, pomiar wartości natężenia światła rozproszonego nie jest możliwy; wskazania przyrządu są jedynie proporcjonalne do natężenia światła rozproszonego.

Następnie należy wykonać pomiary dla poszczególnych stężeń roztworów wzorcowych. Pomiary natężenia światła rozproszonego w funkcji stężenia służą do sporządzenia wykresu zależności natężenia światła rozproszonego od stężenia roztworu (wykresu wzorcowego).

Wyniki pomiarów turbidancji w funkcji stężenia roztworów należy zapisać w tabeli:

Stężenie roztworu	Natężenie światła rozproszonego
...	
...	
...	

Na podstawie tych wyników sporządza się wykres wzorcowy (rys. 20.4).



Rys. 20.4. Wykres wzorcowy oraz przykład graficznego wyznaczenia stężenia roztworu c_x

Do punktów doświadczalnych trzeba dopasować równanie prostej:

$$y = ax + b,$$

gdzie:

y – natężenie światła rozproszonego,

a – współczynnik kierunkowy,

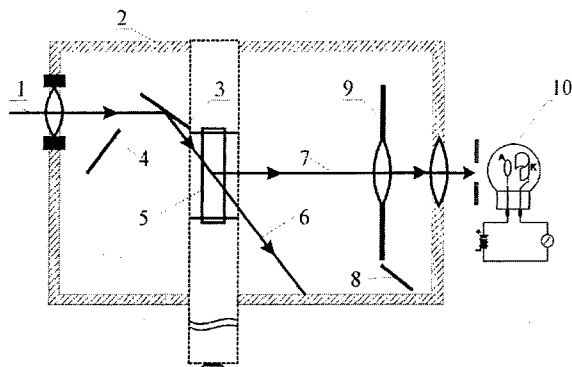
b – natężenie światła rozproszonego przez rozpuszczalnik (teoretycznie).

Z wykresu wzorcowego należy wyznaczyć w sposób graficzny stężenie roztworu kontrolnego c_x (jak na rys. 20.4), mając na uwadze, że dla wyższych stężeń zależność natężenia światła rozproszonego od stężenia roztworu może nie być liniowa; wówczas do punktów empirycznych należy dopasować krzywą gładką.

Opis przyrządu

Do oznaczeń nefelometrycznych można przystosować kolorymetr SPEKOL 11, co polega na zamontowaniu przystawki TK, której schemat przedstawiony jest

na rys. 20.5. Do pomiarów używa się płaskich kuwet o grubości warstwy roztworu 0,5 cm. Wiązka światła pada na kuwetę pod kątem 45° . Mierzy się natężenie światła rozproszonego, które opuszcza kuwetę przez jej przeciwną ściankę, prostopadłe do niej. Odpowiednio usytuowane przesłony nie dopuszczają wiązki pierwotnej do fotokomórki.



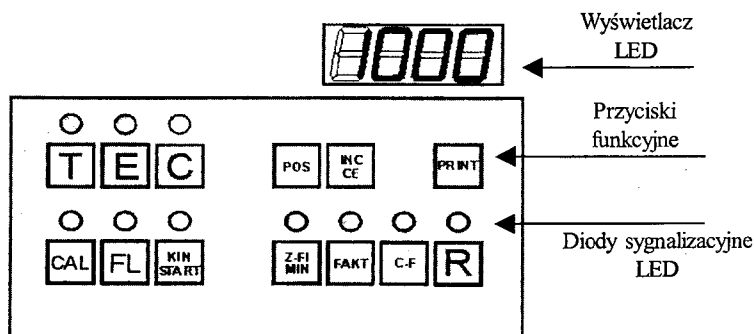
Rys. 20.5. Schemat przystawki TK do pomiarów nefelometrycznych

1 – wiązka światła opuszczająca przyrząd, 2 – korpus przystawki, 3 – zwierciadło zmieniające kierunek wiązki, 4 – przesłona, 5 – kuweta, 6 – pierwotna wiązka światła po przejściu przez kuwetę, 7 – wiązka światła rozproszonego, 8 – przesłona, 9 – oprawa soczewki, 10 – fotokomórka.

Opis wykonania pomiarów

Przyrząd należy wyzerować dla roztworu o najmniejszym stężeniu (zwykle rozpuszczalnik). Roztwór o największym stężeniu służy jako wzorzec największego rozproszenia.

Panel przedni kolorymetru rozrysowano na rys. 20.6, a procedurę zerowania przedstawiono w postaci algorytmu zamieszczonego w tabeli 20.1.



Rys. 20.6. Panel z przyciskami funkcyjnymi i wyświetlaczem w urządzeniu SPEKOL 11

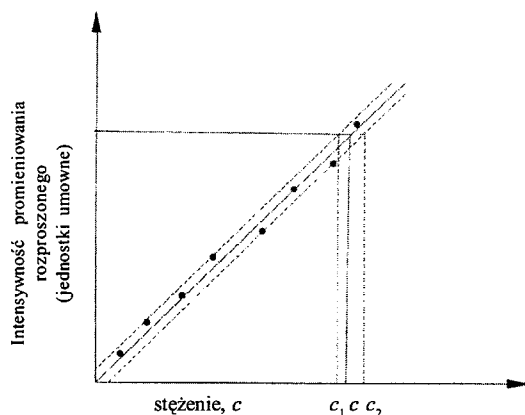
Tab. 20.1. Algorytm wykonania pomiarów nefelometrycznych

Lp.	Kolejne kroki podczas wykonywania pomiaru	Komentarz
1	Podłącz przystawkę TK do urządzenia SPEKOL 11.	
2	Sporządź roztwory wzorcowe.	
3	Przyciśnij przycisk „FL”.	Wybór programu do badań nefelometrycznych.
4	Przyciśnij dwukrotnie przycisk „FAKT”.	Ustawianie mnożnika dla wartości niezerowych ($\times 1$).
5	Wprowadź do toru optycznego substancję wzorcową o minimalnym stopniu rozpraszania, przyciśnij przycisk „Z-FL MIN” i poczekaj, aż na wyświetlaczu LED pojawi się liczba 0,0.	Zerowanie przyrządu.
6	Ustaw długość fali na 380 nm; wprowadź do toru optycznego roztwór o największym stopniu rozpraszania i przyciśnij przycisk „R”.	Ustawianie wzorca o największym stopniu rozpraszania.
7	Wykonaj pomiar dla roztworu o maksymalnym stopniu rozpraszania, zmieniając długość fali od 380 nm do 600 nm co 10 nm i notując wyniki z wyświetlacza LED.	Poszukiwanie analitycznej długości fali (rys. 20.3).
8	Sporządź 10 roztworów mętnych o stężeniach od 10 do 90% (wykonanych z roztworu o największym stężeniu).	
9	Ustaw analityczną długość fali, a następnie powtórz kroki 3–5. Po wyzerowaniu wprowadź roztwór o maksymalnym stopniu rozpraszania i przyciśnij przycisk „R”. Następnie wprowadź kolejno sporządzone roztwory od 10 do 90%, notując za każdym razem wartość z wyświetlacza. Wykreśl charakterystyki i znajdź równanie prostej dopasowującej wyniki.	Wyznaczanie krzywej wzorcowej (rys. 20.4).
10	Nanosząc na wykres wyniki z dwóch roztworów o nie-	
11	znanym stężeniu c_{x1} i c_{x2} , określ ich stężenie.	W ten sposób na podstawie pomiarów rozpraszania można określić stężenie roztworów.

Rachunek niepewności

Wykres rozpraszania w funkcji stężenia powinno się wykonać metodą regresji liniowej. Najlepiej obliczyć ją i wykonać wykres za pomocą odpowiedniego programu komputerowego. Niektóre programy wyliczają zarówno parametry prostej, jak i niepewności tych wielkości.

Niepewność wyznaczenia stężenia c_x oszacujemy graficznie. Narysujmy dwustronny przedział ufności, który obejmie prawie wszystkie punkty pomiarowe (rys. 20.7).



Rys. 20.7. Graficzne oznaczanie stężenia roztworu c_x i niepewności pomiarowych

Dla roztworu kontrolnego otrzymujemy trzy wartości: c_1 , c_2 oraz c_x (c_x – szukanе stężenie roztworu), jak pokazano na rys 20.7. Niepewność pomiaru obliczymy ze wzoru (20.4):

$$u(c_x) = \frac{c_2 - c_1}{2} \quad (20.4)$$

20.2. Pomiar turbidymetryczny

Wyznaczanie stężenia roztworu koloidalnego

Pomiary turbidymetryczne nie będą bliżej omawiane, ponieważ przeprowadza się je analogicznie do pomiarów absorpcyjometrycznych (opisanych w rozdziale 17). Jedyną różnicą polega na tym, że wyznaczamy turbidancję (a nie absorbancję), którą jednakże odczytujemy na skali absorbancji.

Należy wyznaczyć zależność turbidancji w funkcji długości fali świetlnej (wyznaczyć analityczną długość fali). Wybiera się długość fali, dla której występuje minimalna turbidancja (maksymalna transmitancja). Następnie dla 10 roztworów o znanym stężeniu trzeba wykreślić krzywą wzorcową (zależność turbidancji od stężenia). Po otrzymaniu od prowadzącego ćwiczenie roztworów o nieznanym stężeniu określa się dla nich turbidancję, a następnie, z wykresu wzorcowego, graficznie wyznacza się ich stężenia oraz niepewności pomiarowe.

Pytania kontrolne

1. Omów rozpraszanie światła przez roztwory mętne (np. roztwory koloidalne).
2. Co to jest stożek Tyndalla?
3. Pod jakim kątem musi być ustawiony detektor w stosunku do źródła światła, aby można było przeprowadzić badanie:
 - nefelometryczne,
 - turbidymetryczne?
4. Jaka jest zależność natężenia światła rozproszonego od stężenia roztworu (wzór Rayleigha)?

21. Reflektometria

Światło padające na rzeczywistą powierzchnię zależnie od jej struktury może zostać pochłonięte, przepuszczone lub odbite. Odbicie światła, a ogólniej fali elektromagnetycznej, może być zwierciadlane lub dyfuzyjne, lub też pośrednie.

W rzeczywistości bardzo ciężko jest znaleźć ciała zdolne do odbicia idealnie zwierciadlanego bądź dyfuzyjnego, zazwyczaj odbicie od powierzchni ma charakter pośredni, czyli jedna z dwóch składowych (dyfuzyjna lub zwierciadlana) odbicia jest dominująca. Pomiaru odbicia dyfuzyjno-zwierciadlanego służą do wyznaczenia współczynnika odbicia R_{odb} , który definiuje się jako stosunek strumienia światła odbitego I_{odb} do strumienia światła padającego I_0 , czyli:

$$R_{\text{odb}} = \frac{I_{\text{odb}}}{I_0} \cdot 100\% \quad (21.1)$$

Gęstość powierzchniową światła odbitego od próbki, która decyduje o jasności powierzchni, opisuje luminancja L . Definiuje się ją jako natężenie światła I (światłość) wysyłane przez jednostkę powierzchni w kierunku prostopadłym oraz wyraża wzorem:

$$L = \frac{I}{S \cos \alpha} \quad (21.2)$$

gdzie:

S – rozpatrywana powierzchnia,

$S \cos \alpha$ – rzut powierzchni S na płaszczyznę prostopadłą do wybranego kierunku.

Jednostką luminancji jest nit ($1 \text{ nt} = \text{cd/m}^2$). Za pomocą luminancji definiuje się stopień remisji β , wyrażony jako stosunek luminancji badanej powierzchni do luminancji powierzchni przyjętej jako wzorzec doskonale rozpraszający; remisję β wyrażamy w procentach.

Wzorce najczęściej wykonane są ze sprasowanych pod ciśnieniem białych proszków w postaci okrągłych lub prostokątnych pastylek. Do najczęściej używanych związków chemicznych wykorzystywanych w produkcji wzorców bieli należą: siarczan baru BaSO_4 , tlenek magnezu MgO , trójtlenek aluminium Al_2O_3 , węglan magnezu MgCO_3 oraz coraz częściej stosowany materiał o komercyjnej nazwie Spectralon.

Miara jakości wzorców bieli jest spełnienie przez nie prawa Lamberta, określającego zależność zmiany światłości (natężenia światła) powierzchni rozpraszającej światło od kierunku, w którym wykonuje się obserwację. Dla idealnego dyfuzora (wzorca bieli) luminancja powinna być proporcjonalna do cosinusa kąta φ pomiędzy prostopadłą do powierzchni rozpraszającej a kierunkiem obserwacji.

Barwę definiuje się jako cechę percepcji wzrokowej, najprościej jest uważać wszystkie wrażenia wzrokowe za barwy. Oko ludzkie jest zdolne do różnicowania barw dzięki zmieszaniu w różnych proporcjach trzech barw podstawowych: czerwonej, zielonej i niebieskiej. Oko rozróżnia całą gamę czystych barw widmowych (od niebieskiej, przez zieloną, żółtą do czerwonej). Oprócz nich są także barwy będące wynikiem ich zmieszania (np. purpurowa czy różowa). Ten typ powstawania barw nazywany jest mieszaniami addytywnymi; polega ono na działaniu na oko dwoma wiązkami monochromatycznymi światła, co powoduje powstanie barwy wypadkowej.

Innym sposobem powstawania odpowiednich barw jest tzw. subtraktywne nakładanie się barw. W tym przypadku główną rolę odgrywa selektywne pochłanianie światła. Promienie padające na ciało ulegają w jego wnętrzu częściowemu odbiciu i rozproszeniu, pewne barwy zostają pochłonięte. W przyrodzie bardzo często mamy do czynienia z selektywnym pochłanianiem barw, przykładem może być zielone zabarwienie liści zarówno w świetle przechodzącym, jak i odbitym. Jest to spowodowane obecnością chlorofilu, który intensywnie pochłania barwę czerwoną. Z racji tego, że barwa czerwona jest dopełniającą do zielonej, liście widzimy jako zielone.

Tab. 21.1. Barwy podstawowe i ich barwy dopełniające

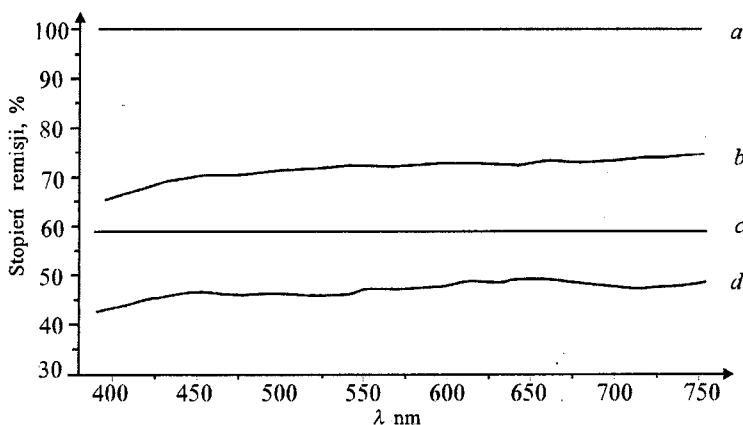
Barwa podstawowa	Barwa dopełniająca
fioletowa	żółta
niebieska	żółtopomarańczowa
zielona	czerwona
żółta	fioletowa
czerwona	zielona

Z subtraktywną metodą mieszania barw mamy do czynienia we wszystkich dziedzinach techniki, gdzie kolor jest istotnym parametrem (np. w przemyśle farbiarskim). Aby otrzymać barwnik zielony, można mieszać w odpowiednich proporcjach barwniki żółty i niebieski. Ten ostatni silnie pochłania barwę dopełniającą do niebieskiej, czyli żółtą, natomiast barwnik żółty pochłania barwę niebieską. Po zmieszaniu obu tych składników otrzymamy barwnik zielony.

Barwa może być jednoznacznie przedstawiona za pomocą wielu systemów kolorymetrycznych, takich jak: XYZ, RGB, $L^*a^*b^*$, CMYK. Każdy z nich opiera się na różnych barwach podstawowych. System XYZ stosowany jest w przemyśle farbiarskim i tekstylnym, RGB – w przemyśle elektronicznym, głównie w monitorach, natomiast system CMYK znalazł zastosowanie w odwzorowaniu kolorów w drukarkach i fotokopiarkach.

Powierzchnie białe nie absorbują żadnych fal elektromagnetycznych, w przeciwieństwie do powierzchni czarnych, które pochłaniają promieniowanie prawie w stu procentach. Wzorce bieli charakteryzują się wartością stopnia emisji dochodzącą niemal do 100% w całym zakresie światła widzialnego. Zależność stopnia emisji od długości fali nazywa się widmem emisji. Powierzchnie szare posiadają stopień emisji mniejszy od wzorca bieli; cechą wspólną wszystkich powierzchni szarych i białych jest to, że ich zdolności odbicia i rozpraszania światła nie zależą od długości fali światła padającego.

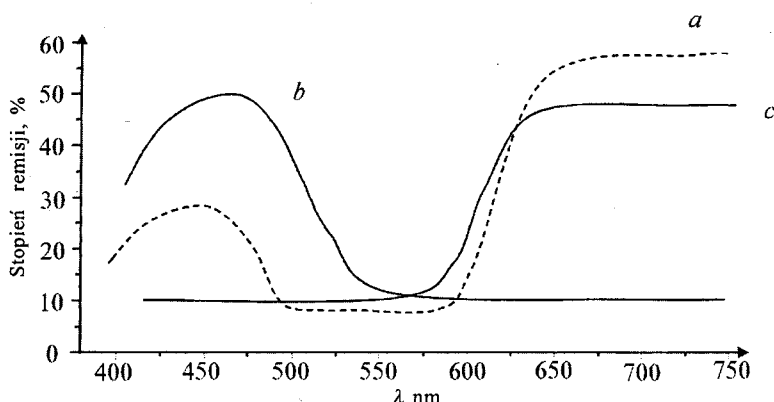
Na rys. 21.1. przedstawiono widma emisji wzorca bieli (*a*), idealnie szarej próbki (*c*) i szarych powierzchni rzeczywistych otrzymanych przy użyciu sfery całkującej zamontowanej do kolorymetru SPEKOL 11. Widma emisji (*b* i *d*) pokazane na rys. 21.1 wyraźnie nie są równoległe do widma wzorca bieli. Spowodowane jest to przede wszystkim kolorowymi domieszkami na szarych powierzchniach, niewidocznymi dla oka obserwatora. Domieszki te wprowadzają niewielkie centra rozpraszające, które powodują zależność rozproszenia światła od długości fali, a więc i stopień emisji takiej szarej powierzchni nieznacznie będzie zależał od długości fali. Jako że nie mamy możliwości ustawienia badanej powierzchni próbki po każdej zmianie długości fali padającej zawsze w tym samym miejscu na kuli, widma emisji będą odbiegać od modelu teoretycznego.



Rys. 21.1. Widma emisji dla powierzchni szarych

W przypadku powierzchni barwnych widmo emisji silnie zależy od długości fali.

Na rys. 21.2 przedstawione są trzy przykładowe widma emisji dla trzech różnych powierzchni barwnych.



Rys. 21.2. Widma emisji próbek kolorowych

Widmo emisji dla powierzchni niebieskiej (krzywa *b*) posiada maksimum emisji w przedziale długości fal 440–480 nm, wobec czego maksymalne rozproszenie światła przypada na długości fal odpowiadające barwie niebieskiej. Barwy żółta, pomarańczowa i czerwona zostały natomiast zaabsorbowane niemal w 100%, na co wskazuje niski stopień emisji w przedziale fal 575–750 nm, które odpowiadają tym barwom.

Widmo emisji dla powierzchni czerwonej (krzywa *c*) posiada maksymalną emisję w przedziale 620–750 nm, co wskazuje na maksymalne rozproszenie światła barwy czerwonej, której odpowiada ten zakres długości fal. Pozostałe barwy (niebieska, zielona) zostają zaabsorbowane przez powierzchnię.

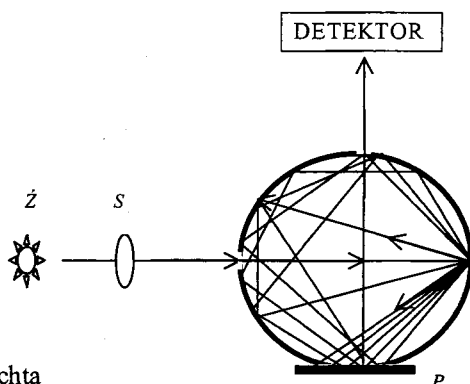
Jednak nie wszystkie barwy posiadają jedno dokładnie określone maksimum emisji. Tak jest w przypadku barwy różowej. Nie można jej przyporządkować jednoznacznie określonej długości fali, ponieważ barwa taka nie występuje w widmie światła białego. Składa się ona z dwóch barw w nim występujących – fioletowej i czerwonej. Widmo emisji dla barwy różowej przedstawia krzywa *a* na rys 21.2.

Wyraźnie widać, że powierzchnia różowa rozprasza długości fal z zakresu fioletowego i czerwonego. Stopień emisji jest jednak wyższy dla barwy czerwonej, co jest zgodne z obserwacjami dla barwy różowej, która subiektywnie wydaje się „bardziej” czerwona niż fioletowa.

Aparatura

Stopień emisji najczęściej wyznacza się przy użyciu sfery całkującej, nazywanej również kulą Ulbrichta (rys. 21.3). Stosując sferę całkującą, otrzymuje się jednorodne oświetlenie badanej próbki. Buduje się wiele różnych typów kul Ulbrichta, o różnych konfiguracjach. Kula do pomiarów stopnia emisji pokryta jest od wewnątrz matową farbą bądź materiałem idealnie rozpraszającym światło. Wiązka światła po przejściu przez układ optyczny i wejściu do kuli jest rozpraszana we wszystkich kierunkach wewnątrz sfery na matowych ścianach. Kula, w zależności od typu, posiada jeden otwór przeznaczony na wzorzec lub badaną próbkę. Światło dzięki idealnemu rozproszeniu pada równomiernie na badaną powierzchnię.

Dzięki zastosowaniu detektora w postaci fotokomórki lub fotopowielacza rejestruje się natężenie światła w kierunku prostopadłym do badanej powierzchni.



Rys. 21.3. Kula Ulbrichta

Ż – źródło światła, S – układ optyczny, P – próbka.

Wykonanie ćwiczenia

1. Wyznaczyć przybliżone zakresy fal widzialnych jako odrębne barwy oraz podać wartość maksymalną długości fal odpowiadających każdej barwie, wyniki zamieścić w tabelce:

Przybliżony zakres długości (nm)	Barwa	Max (nm)
	fioletowa	
	niebieska	
	zielona	
	żółta	
	pomarańczowa	
	czerwona	

2. Nastawić na bębnie przyrządu długość fali 400 nm.
3. W otwór pomiarowy kuli Ulbrichta wstawić wzorzec bieli.
4. Otworzyć zasuwę świetlną i dla wzorca bieli ustawić wartość remisji na 100%, wciskając klawisz T, a następnie R na płycie czołowej przyrządu.
5. Zamknąć zasuwę świetlną i w miejsce wzorca bieli wstawić badaną próbkę białego papieru.
6. Otworzyć zasuwę świetlną i odczytać wartość remisji próbki z wyświetlacza przyrządu, a następnie zamknąć zasuwę świetlną.
7. Zmienić długość fali na bębnie przyrządu.
8. Powtórzyć operacje z punktów 3–7.
9. W przypadku próbek kolorowych postępować analogicznie.
10. Wykonać wykres (dla próbek białych i kolorowych) stopnia remisji w funkcji długości fali $\beta = f(\lambda)$; maksimum na tej krzywej przyjąć za stopień remisji kolorowej próbki.
11. Wyniki pomiarów zestawić w tabelkach:
 - a) dla próbek białych

Długość fali (nm)	Wzorzec	Stopień remisji (%) powierzchnia I	Stopień remisji (%) powierzchnia II	Stopień remisji (%) powierzchnia III
400	100%			
420				
...				
600				
(co 20 nm)				

b) dla próbek kolorowych

Długość fali (nm)	Wzo- rzec	Stopień remisji (%) żółty	Stopień remisji (%) zielony	Stopień remisji (%) czerwony	Stopień remisji (%) niebieski
400	100%				
420					
...					
600					
(co 20 nm)					

Pytania kontrolne

1. Kiedy światło ulega rozproszeniu na powierzchni?
2. Co nazywamy stopniem remisji światła?
3. Opisz zasadę pomiaru przy użyciu kuli Ulbrichta.
4. Na czym polega addytywne mieszanie barw? Podaj przykłady.
5. Na czym polega substraktywne mieszanie barw? Podaj przykłady.

Aneks

Tabele wielkości fizycznych*

Tab. I. Gęstość (masa właściwa) wody pod ciśnieniem 1 at w zależności od temperatury (w $\text{g/cm}^3 = 10^3 \text{ kg/m}^3$)

t (°C)	ρ (g/cm ³)	t (°C)	ρ (g/cm ³)	t (°C)	ρ (g/cm ³)
0	0,999 84	15	0,999 10	30	0,995 64
1	0,999 90	16	0,998 94	31	0,995 34
2	0,999 94	17	0,998 77	32	0,995 02
3	0,999 96	18	0,998 77	33	0,994 70
4	0,999 97	19	0,998 40	34	0,994 37
5	0,999 96	20	0,998 20	35	0,994 03
6	0,999 94	21	0,997 99	40	0,992 21
7	0,999 90	22	0,997 77	45	0,990 22
8	0,999 85	23	0,997 53	50	0,988 04
9	0,999 78	24	0,997 29	55	0,985 70
10	0,999 70	25	0,997 04	60	0,983 21
11	0,999 60	26	0,996 78	70	0,977 78
12	0,999 50	27	0,996 51	80	0,971 80
13	0,999 37	28	0,996 23	90	0,965 31
14	0,999 24	29	0,995 94	100	0,958 35

* Wszystkie tabele w aneksie pochodzą z pozycji [2] i [3] w bibliografii.

Tab. II. Gęstość (masa właściwa) ciał stałych (w $\text{g/cm}^3 = 10^3 \text{ kg/m}^3$)

Ciało	Gęstość	Ciało	Gęstość
azbest	2,0–2,8	kwarc (kryształ)	2,65
bakelit	1,3	lód ($^{\circ}\text{C}$)	0,91
beton	1,4	marmur	2,6–2,8
bursztyn	1,1	miedź	8,89
cegła	1,4–2,2	mosiadz	8,6
diament	3,514	nikiel	8,6–8,9
drewno suche	0,3–0,7	ołów	11,37
glin	2,699	parafina	0,88
grafit	2,3–2,72	platyna	21,37
granit	2,64–2,76	siarka	1,95
guma	0,91	sól kamienna	2,16
kauczuk	0,95	węgiel kamienny	1,2–1,5
korek	0,22–0,26	złoto	19,296
kreda	1,9–2,8	żelazo	7,86

Tab. III. Ciśnienie nasyconej pary wodnej w różnych temperaturach

t ($^{\circ}\text{C}$)	p_{max} (mm Hg)	t ($^{\circ}\text{C}$)	p_{max} (mm Hg)	t ($^{\circ}\text{C}$)	p_{max} (mm Hg)
–10	1,95	18	15,48	33	37,73
0	4,58	19	16,48	35	42,18
5	6,54	20	17,54	40	55,32
6	7,01	21	18,65	45	71,88
7	7,51	22	19,83	50	92,5
8	8,05	23	21,07	55	118,0
9	8,61	24	22,38	60	149,4
10	9,21	25	23,76	65	187,5
11	9,84	26	25,21	70	233,7
12	10,52	27	26,74	75	289,1
13	11,23	28	28,35	80	355,1
14	11,99	29	30,04	85	433,6
15	12,79	30	31,82	90	525,8
16	13,63	31	33,70	95	633,9
17	14,53	32	35,66	100	760,0

Tab. IV. Dane psychrometryczne

t_s (°C)	Δt (°C)																	
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	
6	94	87	80	73	66	60	54	47	41	35	23	11						
9	94	88	82	76	70	65	59	53	48	42	32	22	12	3				
12	94	89	84	78	73	68	63	58	53	48	38	30	21	12	4			
15	95	90	85	80	76	71	66	62	58	53	44	36	28	20	13	4		
18	95	90	86	82	78	73	69	65	61	57	49	42	35	27	20	13	6	
19	95	91	87	82	78	74	70	66	62	58	50	43	36	29	22	15	9	
20	95	91	87	83	79	74	71	66	63	59	51	44	37	30	24	18	12	
21	96	91	87	83	79	75	71	67	64	60	53	46	39	32	26	19	13	
22	96	92	87	83	80	76	72	68	65	61	54	47	40	34	28	22	16	
23	96	92	88	84	80	76	73	69	66	62	55	48	42	36	30	24	18	
24	96	92	88	85	81	77	74	70	66	63	56	49	43	37	31	26	21	
27	96	93	90	86	82	79	76	72	68	65	59	53	47	41	36	31	26	
30	96	93	90	86	82	79	76	73	70	67	61	55	50	44	39	35	30	
33	96	93	90	86	83	80	77	74	71	68	63	57	52	47	42	37	33	
36	97	93	90	87	84	81	78	75	72	70	64	57	54	50	45	41	36	
39	97	94	91	88	85	82	79	76	74	71	66	61	56	52	47	43	39	

t_s – temperatura odczytana na termometrze suchym,

t_w – temperatura odczytana na termometrze mokrym przy szybkości przepływu powietrza ok. 3 m/s.

Tabela podaje wilgotność względną w procentach dla danej różnicy temperatur $\Delta t = t_s - t_w$ w zależności od t_s (w °C).

Uwaga: w przypadku odczytania temperatur nieuwzględnionych w tabeli należy stosować interpolację.

Tab. V. Wartości współczynnika K dla różnych wartości V/R^3

$\frac{V}{R^3}$	K	$\frac{V}{R^3}$	K	$\frac{V}{R^3}$	K
∞	0,159	5,1	0,25273	1,5	0,26560
5000	0,172	5,0	0,25306	1,45	0,26560
250	0,198	4,9	0,25340	1,4	0,26536
58,1	0,215	4,8	0,25373	1,38	0,26528
24,6	0,2256	4,7	0,25407	1,36	0,26520
17,7	0,2305	4,6	0,25448	1,34	0,26510
13,0	0,23546	4,5	0,25472	1,32	0,26500
12,0	0,23702	4,4	0,25509	1,30	0,26490
11,5	0,23780	4,3	0,25545	1,28	0,26474
11,0	0,23857	4,2	0,25583	1,26	0,26460
10,5	0,23940	4,1	0,25620	1,24	0,26438
10,0	0,24025	4,0	0,25659	1,22	0,26418
9,5	0,24117	3,9	0,25697	1,20	0,26396
9,0	0,24195	3,8	0,25734	1,18	0,26372
8,5	0,24324	3,7	0,25772	1,16	0,26350
8,0	0,24440	3,6	0,25810	1,14	0,26324
7,8	0,24490	3,5	0,25848	1,12	0,26296
7,6	0,24538	3,4	0,25892	1,10	0,26264
7,4	0,24590	3,3	0,25937	1,08	0,26230
7,2	0,24640	3,3	0,25980	1,06	0,26190
7,0	0,24693	3,1	0,26024	1,04	0,26154
6,9	0,24720	3,0	0,26068	1,02	0,26115
6,8	0,24750	2,9	0,26110	1,00	0,26070
6,7	0,24777	2,8	0,26154	0,95	0,25960
6,6	0,24804	2,7	0,26198	0,90	0,25815
6,5	0,24836	2,6	0,26241	0,85	0,25645
6,4	0,24867	2,5	0,26286	0,80	0,25460
6,3	0,24897	2,4	0,26327	0,75	0,25255
6,2	0,24925	2,3	0,26370	0,70	0,25030
6,1	0,24952	2,2	0,26410	0,65	0,24770
6,0	0,24984	2,1	0,26450	0,626	0,2464
5,9	0,25015	2,0	0,26488	0,597	0,2445
5,8	0,25047	1,9	0,26518	0,570	0,2430
5,7	0,25078	1,8	0,26543	0,541	0,2430
5,6	0,25110	1,75	0,26553	0,512	0,2441
5,5	0,25142	1,7	0,26563	0,483	0,2460
5,4	0,25174	1,65	0,26567	0,455	0,2491
5,3	0,25208	1,6	0,26568	0,428	0,2526
5,2	0,25240	1,55	0,26566	0,403	0,2559

Tab. VI. Niektóre własności wody w zależności od temperatury

$t(^{\circ}\text{C})$	Lepkość $\text{Pa} \cdot \text{s} (\cdot 10^{-3})$	Napięcie powierzniowe $\text{N/m} (\cdot 10^{-3})$	Ciśnienie nasyconej pary wodnej mmHg	Gęstość nasyconej pary wodnej $\text{kg/m}^3 (\cdot 10^{-3})$
0	1,778	75,6	4,579	4,84
5	1,510	74,9	6,543	6,86
10	1,303	74,2	9,209	9,4
15	1,134	73,5	12,788	12,8
18	1,065	73,1	15,477	15,4
20	1,002	72,8	17,535	17,3
22	—	—	19,827	19,4
25	0,891	72,0	23,756	23,0
30	0,798	71,2	31,824	30,3
35	0,720	—	42,175	39,6
40	0,654	69,6	55,324	51,2
45	0,597	—	71,88	65,4
50	0,548	67,9	92,51	83,0
60	0,468	66,2	149,38	130,0
70	0,406	64,4	233,7	198,0
80	0,456	62,6	351,1	293,0
90	0,316	—	525,76	429,0
95	0,299	—	633,90	505,0
100	0,283	58,9	760,00	598,0

Tab. VII. Skale termometryczne

Celsjusza	Bezwzględna	Fahrenheita	Réaumur
0°C	273,15K	32°F	0°R
100°C	373,15K	212°F	80°R
	$T_K = t_c + 273,15$ $t_c = T_K - 273,15$	$t_F = 32 + \frac{9}{5} t_c$ $t_c = \frac{5}{9} (t_F - 32)$	$t_R = \frac{4}{5} t_c$ $t_c = \frac{5}{4} t_R$

100°F odpowiada normalnej temperaturze ciała ludzkiego.

Bibliografia

- [1] Halliday D., Resnick R., Walker J., *Podstawy fizyki*, PWN, Warszawa 2003.
- [2] *Wyrażanie niepewności pomiaru. Przewodnik*, GUM, Warszawa 1999.
- [3] Gajewski A. S., *Wybrane zagadnienia z fizyki*, Akademia Ekonomiczna, Kraków 2003.
- [4] Dryński T., *Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki*, PWN, Warszawa 1980.
- [5] Ewing G. W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa 1980.
- [6] Koziółowa A., *Analiza instrumentalna*, Akademia Ekonomiczna, Poznań 1993.
- [7] Kryściak J., *Chemiczna analiza instrumentalna*, PZWL, Warszawa 1999.
- [8] Meyer-Arendt J. R., *Wstęp do optyki*, PWN, Warszawa 1980.
- [9] *Poradnik fizykochemiczny*, WNT, Warszawa 1974.
- [10] Sawieliew I. W., *Wykłady z fizyki*, cz. I–III, PWN, Warszawa 1998.
- [11] Szyszko E., *Instrumentalne metody analityczne*, PZWL, Warszawa 1982.

Spis tabel

Tab. 8.1. Napięcie powierzchniowe σ cieczy (w zetknięciu z powietrzem) ..	61
Tab. 9.1. Przybliżone wartości lepkości dynamicznej ($t = 20^{\circ}\text{C}$)	73
Tab. 13.1. Zależności wynikające z równania soczewki	109
Tab. 16.1. Bezwzględne współczynniki załamania dla wybranych ciał	134
Tab. 19.1. Skręcalność właściwa niektórych substancji optycznie czynnych .	168
Tab. 20.1. Algorytm wykonania pomiarów nefelometrycznych	182
Tab. 21.1. Barwy podstawowe i ich barwy dopełniające	186

Spis rysunków

Rys. 1.1.	Rozkład normalny zmiennej losowej x	11
Rys. 1.2.	Rozkład jednostajny	12
Rys. 1.3.	Krzywa kalibracyjna wraz z przedziałem ufności	20
Rys. 2.1.	Budowa suwmiarki	21
Rys. 2.2.	Przykład odczytu na suwmiarce o dokładności 0,1 mm	22
Rys. 2.3.	Przykład odczytu na suwmiarce o dokładności 0,05 mm	22
Rys. 2.4.	Przykład odczytu na suwmiarce o dokładności 0,02 mm	22
Rys. 3.1.	Budowa śruby mikrometrycznej	27
Rys. 4.1.	Zasada wagi hydrostatycznej	30
Rys. 4.2.	Wyznaczanie gęstości za pomocą wagi elektronicznej	31
Rys. 5.1.	Waga Mohra	39
Rys. 6.1.	Piknometr zwykły	43
Rys. 6.2.	Piknometr o podwójnych ściankach z termometrem	43
Rys. 7.1.	Przepływ cieczy przewodem o zmiennym przekroju	49
Rys. 7.2.	Pomiar ciśnienia statycznego	50
Rys. 7.3.	Pomiar ciśnienia całkowitego	51
Rys. 7.4.	Pomiar prędkości przepływu cieczy	51
Rys. 7.5.	Pomiar ciśnienia dynamicznego	55
Rys. 7.6.	Sonda ciśnieniowa	56
Rys. 7.7.	Pomiar szybkości przepływu gazu	56
Rys. 8.1.	Siły międzycząsteczkowe w cieczy	58
Rys. 8.2.	Siły międzycząsteczkowe w warstwie powierzchniowej	60
Rys. 8.3.	Odpowiednia siła F zapobiega kurczeniu się błony	60
Rys. 8.4.	Budowa stalagmometru (a) oraz fazy narastania i odrywania się kropeł (b)	62
Rys. 8.5.	Kąt zetknięcia cieczy niezwilżającej	67
Rys. 8.6.	Kąt zetknięcia cieczy zwilżającej	67
Rys. 8.7.	Ciecz zwilżająca w kapilarze	68
Rys. 8.8.	Działanie sił napięcia powierzchniowego	68
Rys. 9.1.	Ciecz płynąca po stałym podłożu	71
Rys. 9.2.	Kulka opadająca w cieczy	74

Rys. 9.3. Wiskozymetr Stokesa	75
Rys. 9.4. Zestaw do pomiaru współczynnika lepkości metodą kropelkową	78
Rys. 9.5. Przepływ cieczy przez rurkę włoskową	81
Rys. 9.6. Zestaw do pomiaru współczynnika lepkości cieczy	82
Rys. 10.1. Psychrometr Assmanna	87
Rys. 11.1. Schemat omomierza, R_x – opór mierzony	92
Rys. 11.2. Schematy układów do pomiaru oporności metodą techniczną ...	94
Rys. 12.1. Schemat termopary	98
Rys. 12.2. Skok potencjału na styku dwu różnych metali	99
Rys. 12.3. Dwa połączone metale o temperaturach złącz T_1 i T_2	101
Rys. 12.5. Schemat układu do cechowania termopary	102
Rys. 12.6. Wykres cechowania termopary	102
Rys. 13.1. Soczewki wypukłe	105
Rys. 13.2. Soczewki wklęsłe	106
Rys. 13.3. Świecący punkt A i jego obraz B	107
Rys. 13.4. Obrazy utworzone przez soczewki skupiające (a, b, c) oraz soczewkę rozpraszającą (d)	108
Rys. 13.5. Ława optyczna	110
Rys. 13.6. Wyznaczanie ogniskowej soczewki metodą Bessela: AB – przed- miot, $A'B'$ – obraz, F – ognisko	112
Rys. 14.1. Siatka dyfrakcyjna	118
Rys. 14.2. Ugięcie promieni na dwóch szczelinach	118
Rys. 14.3. Widmo otrzymane za pomocą siatki dyfrakcyjnej	120
Rys. 14.4. Pochłanianie i emisja promieniowania	121
Rys. 14.5. Schemat układu pomiarowego	122
Rys. 14.6. Przykład odczytów na skali kątowej	123
Rys. 15.1. Schemat biegu promieni w mikroskopie	124
Rys. 15.2. Kąt połówkowy stożka światła dla obiektywu „suchego” (z lewej) i obiektywu z immersją olejową (z prawej)	126
Rys. 15.3. Płytk wzorcowa	127
Rys. 15.4. Odczyt I ($L_1 = 1,22$ mm)	129
Rys. 15.5. Odczyt II ($L_2 = 5,75$ mm)	129
Rys. 15.6. Pomiar średnicy włosa, włókna itp.	130
Rys. 16.1. Odbicie i załamanie promieni świetlnych	134
Rys. 16.2. Zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia	135
Rys. 16.3. Wykres dyspersji normalnej	137
Rys. 16.4. Wykres dyspersji anomalnej	138
Rys. 16.5. Refraktometr Abbego	139
Rys. 16.6. Bieg promieni w refraktometrze Abbego	140

Rys. 16.7.	Pole widzenia w okularze refraktometru	140
Rys. 17.1.	Zmniejszenie natężenia światła przechodzącego przez substancję	145
Rys. 17.2.	Schemat zjawiska absorpcji	146
Rys. 17.3.	Zależność I_T od l	147
Rys. 17.4.	Prosty absorpcjometr fotoelektryczny	149
Rys. 17.5.	Schemat układu optycznego absorpcjometru SPEKOL	150
Rys. 17.6.	Wygląd zewnętrzny absorpcjometru SPEKOL	151
Rys. 17.7.	Zależność A od λ	152
Rys. 17.8.	Krzywa wzorcowa	153
Rys. 18.1.	Rozciąganie skali dla niskich transmitancji	156
Rys. 18.2.	Rozciąganie skali dla wysokich transmitancji	156
Rys. 18.3.	Rozciąganie środkowego zakresu transmitancji	157
Rys. 19.1.	Schematyczne przedstawienie fali świetlnej	161
Rys. 19.2.	Drgania wektora świetlnego	162
Rys. 19.3.	Polaryzacja światła przez odbicie	163
Rys. 19.4.	Polaryzacja przez załamanie w stosie płytek dielektrycznych ...	164
Rys. 19.5.	Podwójne załamanie w płycie szpatu islandzkiego	164
Rys. 19.6.	Pryzmat Nicola	165
Rys. 19.7.	Polaroidy	166
Rys. 19.8.	Polarymetr półcieniowy Lippicha	169
Rys. 19.9.	Wygląd zewnętrzny polarymetru firmy C. Zeiss	170
Rys. 19.10.	Pole widzenia w polarymetrze Zeissa	171
Rys. 19.11.	Skale polarymetru Zeissa. Odczyt: $12,65^\circ$	172
Rys. 20.1.	Powstawanie stożka Tyndalla w środowisku dyspersyjnym	175
Rys. 20.2.	Zasada pomiarów nefelometrycznych i turbidymetrycznych	178
Rys. 20.3.	Przykładowy wykres zależności intensywności promieniowania rozproszonego od długości fali λ (wyznaczanie analitycznej długości fali)	179
Rys. 20.4.	Wykres wzorcowy oraz przykład graficznego wyznaczenia stężenia roztworu c_x	180
Rys. 20.5.	Schemat przystawki TK do pomiarów nefelometrycznych	181
Rys. 20.6.	Panel z przyciskami funkcyjnymi i wyświetlaczem w urządze- niu SPEKOL 11	181
Rys. 20.7.	Graficzne oznaczanie stężenia roztworu c_x i niepewności pomiarowych	183
Rys. 21.1.	Widma remisji dla powierzchni szarych	187
Rys. 21.2.	Widma remisji próbek kolorowych	188
Rys. 21.3.	Kula Ulbrichta	189